



ISEL

**INSTITUTO SUPERIOR DE ENGENHARIA DE LISBOA
ÁREA DEPARTAMENTAL DE ENGENHARIA QUÍMICA**



Desidratação/Oxidação Seletiva de Metanol Recorrendo a Catalisadores Heterogéneos para a Obtenção de Biocombustíveis (DME e DMM)

JOÃO MIGUEL ANTUNES MESTRE RAFAEL
(Licenciado em Engenharia Química e Biológica-Química)

Trabalho Final de Mestrado para obtenção do grau de Mestre
em Engenharia Química e Biológica

Orientadores:

Doutor João Fernando Pereira Gomes
Doutora Ana Paula Vieira Soares Pereira Dias

Júri:

Presidente: Professora Doutora Isabel Maria da Silva João

Vogais:

Professora Doutora Ana Paula Vieira Soares Pereira Dias
Professor Doutor Jaime Filipe Borges Puna

Dezembro de 2015



ISEL

**INSTITUTO SUPERIOR DE ENGENHARIA DE LISBOA
ÁREA DEPARTAMENTAL DE ENGENHARIA QUÍMICA**

Desidratação/Oxidação Seletiva de Metanol Recorrendo a Catalisadores Heterogéneos para a Obtenção de Biocombustíveis (DME e DMM)

JOÃO MIGUEL ANTUNES MESTRE RAFAEL
(Licenciado em Engenharia Química e Biológica-Química)

Trabalho Final de Mestrado para obtenção do grau de Mestre
em Engenharia Química e Biológica

Orientadores:

Doutor João Fernando Pereira Gomes
Doutora Ana Paula Vieira Soares Pereira Dias

Júri:

Presidente: Professora Doutora Isabel Maria da Silva João

Vogais:

Professora Doutora Ana Paula Vieira Soares Pereira Dias
Professor Doutor Jaime Filipe Borges Puna

Dezembro de 2015

Agradecimentos

Em primeiro lugar gostaria de agradecer á minha orientadora, Professora Doutora Ana Paula Soares Dias pelo apoio e orientação prestados durante a realização desta tese, pelo conhecimento transmitido, mas acima de tudo pela amizade e carinho demonstrado ao longo deste trabalho.

Agradeço também ao meu orientador Professor Doutor João Fernando Pereira Gomes por todo o apoio prestado durante este trabalho e pela disponibilidade que sempre demonstrou não apenas no decorrer do trabalho, mas acima de tudo ao longo de toda a minha vida académica.

Em segundo lugar, gostava também de agradecer aos meus colegas de laboratório do Instituto Superior Técnico, Albertina, André, Mariana e Katarzyna pela amizade demonstrada e pelos momentos de convívio que foram gerados durante este período de tempo, que na maioria das vezes permitiram aliviar a pressão existente.

Aos meus amigos do Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, Ana, Vanessa, Rodrigo e Olga, um sincero agradecimento pela amizade, pelo facto de me ouvirem quando tudo parecia correr mal, mas acima de tudo pelos bons momentos passados ao longo desta longa caminhada. Vocês foram importantes.

Quero também expressar um enorme e profundo agradecimento aos meus pais e ao meu irmão Pedro por todo o apoio transmitido que me permitiu nunca baixar os braços. Agradeço ainda a vossa paciência e toda a confiança que me deram para poder fazer as minhas escolhas. Sem exceção, deixo também um grande obrigado a todos os meus familiares, que por vezes prescindiram deles para me poder dedicar aos estudos.

A minha namorada, Cláudia, um grande obrigado pelo apoio, paciência e encorajamento que me deu ao longo de todos estes anos. Foi fundamental.

Por fim, deixo ainda um sincero agradecimento a todos aqueles que de certa forma contribuíram para o meu sucesso durante todo este percurso.

Resumo

Este trabalho teve como objetivo, o estudo da influência de catalisadores com características ácidas e redox, no processo de desidratação/oxidação catalítica de metanol (MeOH), na obtenção de Dimetoximetano (DMM) e Dimetil Éter (DME). Para tal, foram sintetizados catalisadores com propriedades ácidas e redox (Molibdatos de Ferro) e apenas com propriedades ácidas (Montmorillonite), de forma a ser possível perceber a influência deste tipo de propriedades. De referir que os molibdatos de ferro foram sintetizados com diferentes razões Mo/Fe e com diferentes quantidades de material de suporte, SiO₂.

Do ponto de vista dos catalisadores com propriedades ácidas, estes foram sintetizados recorrendo a diferentes ácidos orgânicos (H₂SO₄, HCl, HNO₃, H₃PO₄) para fazer a permuta dos iões existentes na Montmorillonite.

Sintetizados estes compostos, estudou-se o comportamento de alguns parâmetros, como a temperatura de reação e o efeito da pressão parcial de MeOH na corrente de alimentação, de forma a ser possível perceber o seu efeito nos *outputs* do processo, ou seja, na conversão de MeOH (X_{MeOH}), seletividade (S_i) e rendimento (η).

Neste trabalho, os catalisadores foram ainda caracterizados por espectroscopia de infravermelho (FTIR) e por difração de raio-X (DRX).

Do ponto de vista de resultados, foi possível constatar que a temperatura reacional e a pressão parcial de MeOH têm um efeito fundamental na performance catalítica.

Os catalisadores com propriedades redox que melhores resultados exibiram foram os catalisadores de Mo/Fe=3,00 (50,0% SiO₂), exibindo seletividades e rendimentos em DMM de 77,6% e 19,6% respetivamente.

Dos catalisadores ácidos, foi possível verificar que aquele que melhores resultados exhibe é o catalisador de Montmorillonite dopado com H₂SO₄, exibindo seletividades e rendimentos de 98,5% e 69,2% respetivamente.

Palavras-chave: Características Ácidas e Redox, Desidratação/Oxidação Catalítica, Dimetoximetano, Dimetil Éter, Molibdatos de Ferro, Montmorillonite, Pressão Parcial de MeOH, Seletividade, Conversão, Rendimento.

Abstract

This work had the main objective to study the influence of catalysts with acid and redox characteristics, in the catalytic process of dehydration/ oxidation of MeOH, to obtaining Dimethoxymethane (DMM) and Dimethyl Ether (DME). Thus, the catalysts were synthesized with acidic and redox properties (iron molybdates) and only with acidic properties (Montmorillonite) to be able to see the influence of these properties. The iron molybdates were synthesized with different ratios Mo/Fe and with different amounts of support material, SiO₂.

Concerning the catalyst with acid properties, these were synthesized using organic acids (H₂SO₄, HCl, HNO₃, H₃PO₄) to exchange ions of the Montmorillonite.

Synthesized these compounds, we also studied the behavior of reaction temperature and the effect of the partial pressure of MeOH in the feed stream, in order to be able realize its effect on outputs of the process, such as, MeOH conversion (X_{MeOH}), selectivity (S_i) and yield (η).

The synthesized catalysts were characterized by infrared spectroscopy (FTIR) and x-ray diffraction (XRD) in order to be able to evaluate the composition of the catalysts before and after reaction.

From the point of view of results, it was found that the reaction temperature and the partial pressure of MeOH have a fundamental effect on the catalytic performance.

The best catalysts with redox properties were those which contains Mo / Fe = 3,00 (50,0% SiO₂), with selectivity's and yields in DMM of 77,6% and 19,6% respectively.

The best catalyst with only acidic properties was Montmorillonite catalyst doped with H₂SO₄, with selectivity's and yields in DME of 98,5% and 69,2% respectively

Keywords: Acidic and redox properties; Catalytic Dehydration/Oxidation; Dimethoxymethane; Dimethyl Ether; Iron Molybdates; Montmorillonite; Partial Pressure of MeOH; selectivity; conversion; yield.

Índice de Conteúdos

Agradecimentos.....	i
Resumo	iii
Abstract	v
Índice de Figuras	xi
Índice de Tabelas	xv
Lista de Símbolos	xvii
Capítulo I- Introdução	1
I.1- Apresentação do Trabalho.....	1
I.2- Objetivo	2
I.3- Estrutura do Trabalho	2
Capítulo II- Revisão Bibliográfica	5
II.1- Enquadramento Energético	5
II.1.1- Biocombustíveis	11
II.2- Células de Combustível	12
II.3- Desidratação/Oxidação de Metanol	14
II.4- Dimetoximetano (DMM) – Propriedades e Aplicações	16
II.4.1- Processos de Obtenção de DMM.....	18
II.4.1.1- Destilação Reativa	18
II.4.1.2- Processos Catalíticos Heterogêneos	20
II.4.1.2.1- Catalisadores de Molibdénio	20
II.4.1.2.2- Catalisadores de Vanádio	25
II.4.1.2.3- Heteropoliácidos (HPA's)	31
II.4.1.2.4- Catalisadores de Óxidos de Rénio	35
II.4.1.2.5- Catalisadores de Óxidos de Ruténio	38
II.5- Dimetil Éter (DME) - Propriedades e Aplicações.....	40
II.5.1- Tecnologias de Produção de DME	42
II.5.1.1- Método Direto de Produção de DME	43

II.5.1.2- Método Indireto de Produção de DME:	45
II.5.1.2.1- Destilação Reativa (DR) Aplicada à Síntese de DME	47
II.5.1.2.2- Catalisadores Heterogêneos Aplicados ao Método Indireto de Produção.....	48
Capítulo III- Trabalho Experimental.....	51
III.1- Preparação de Catalisadores	51
III.1.1- Catalisadores de Molibdênio e Ferro	51
III.1.2- Catalisadores de Montmorillonite KSF	53
III.2- Caracterização de Catalisadores.....	55
III.2.1- Área Superficial Específica pelo Método de B.E.T.	55
III.2.2- Espectroscopia de Infravermelho (FTIR).....	56
III.2.4- Difração de Raio- X (DRX).....	57
III.3- Estudos de Atividade Catalítica	57
III.3.1- Descrição da Instalação.....	57
III.3.2- Identificação de Condições Operatórias Utilizadas	60
III.3.3- Técnica Operatória	60
III.3.4- Análise do Efluente Reacional	61
Capítulo IV- Apresentação e Discussão de Resultados	65
IV.1- Caracterização Catalítica	65
IV.1.1- Espectroscopia de IV- Catalisadores com Propriedades Ácidas-Redox- MoFeO/Suporte.....	65
IV.1.2- Espectroscopia de IV- Catalisadores com Propriedades Ácidas- Montmorillonite com Tratamentos Ácidos.....	69
IV.1.3- Difração de Raio-X (DRX)- Catalisadores com Propriedades Ácidas- Redox- MoFeO/Suporte	73
IV.2- Determinação de Conversões, Seletividades e Rendimentos	76
IV.2- Catalisadores com Propriedades Ácidas-Redox- MoFeO/Suporte	78
IV.2.1-Efeito da Temperatura Reacional	78
IV.2.1.1- Conversão de MeOH	81
IV.2.1.2- Seletividade Catalítica em DMM e DME.....	83

IV.2.1.3- Rendimentos dos Diferentes Catalisadores nos Produtos de Interesse	88
IV.2.2- Efeito da Pressão Parcial de Metanol.....	90
IV.3- Catalisadores com Propriedades Ácidas- Montmorillonite com Tratamentos Ácidos	98
IV.3.1- Efeito da Temperatura Reacional	99
IV.3.1.1- Conversão de MeOH	99
IV.3.1.2- Seletividade Catalítica.....	100
IV.3.1.3- Rendimento dos Diferentes Catalisadores em DME	101
IV.3.2- Efeito da Pressão Parcial de Metanol.....	101
IV.4- Outros Catalisadores	105
Capítulo V- Conclusões e Perspetivas Futuras	107
V.1- Conclusões.....	107
V.2- Perspetivas Futuras.....	109
Referências Bibliografia	111
Anexos	121

Índice de Figuras

Figura 1- Evolução do consumo energético mundial. Consumo de energia expresso em milhões de toneladas equivalentes de petróleo (Adaptado de [3]).	6
Figura 2- Emissões de G.E.E na atmosfera [10].	8
Figura 3- Evolução da concentração de CO ₂ ao longo dos anos (Adaptado de [13]).	9
Figura 4- Contribuição dos diferentes sectores de atividade na emissão de GEE, relativo ao ano de 2007 [10].	9
Figura 5- Estrutura do abastecimento de energia elétrica em Portugal [15].	10
Figura 6- Representação de uma célula de combustível (Adaptado de [9]).	13
Figura 7- Identificação dos possíveis produtos reacionais no processo de oxidação/desidratação de metanol.	15
Figura 8- Formação de produtos de oxidação/desidratação de MeOH consoante a força ácida (Adaptado de [23]).	16
Figura 9- Estrutura molecular do DMM [26].	17
Figura 10- Representação da conversão de metanol (A) e respetiva seletividade em DMM (B). ◇- Mo/Fe= 2,50; □- Mo/Fe= 3,00; ◆- Mo/Fe=3,50; Δ- Mo/Fe= 4,00; (Adaptado de [27]).	22
Figura 11- Representação estrutural dos molibdatos de ferro [27].	23
Figura 12- Identificação dos locais ativos do catalisador para a transformação de MeOH a DMM [27].	24
Figura 13- Efeito da Temperatura na seletividade dos catalisadores de V ₂ O ₅ /TiO ₂ , quando conversão de reagente igual a 50,0% (Adaptado de [28]).	26
Figura 14- Efeito da temperatura na conversão de reagente. A azul encontram-se os resultados obtidos com 2,50 g de catalisador. A vermelho, encontram-se os resultados obtidos com 7,50 g de catalisador (Adaptado de [28]).	27
Figura 15- Mecanismo reacional da oxidação de MeOH sobre catalisadores de V ₂ O ₅ /TiO ₂ . Mecanismo proposto por Busca <i>et al.</i> (Adaptado de [28]).	29
Figura 16- Representação estrutural de um anião do tipo de Keggin [PMo ₁₂ O ₄₀] ³⁻ (Adaptado de [47]).	32
Figura 17- Mecanismo de oxidação de MeOH sobre um HPA com estrutura de Keggin (Adaptado de [52]).	34
Figura 18- Representação da estrutura de SbRe ₂ O ₆ . Os pontos pretos são característicos dos iões antimónio. Pontos brancos referem-se a iões de oxigénio, (Adaptado de [59]).	38
Figura 19- Oxidação de MeOH sobre óxidos de ruténio (Adaptado de [61]).	39

Figura 20- Identificação da Estrutura Molecular do DME (Adaptado de [67]).	40
Figura 21- Identificação das possíveis rotas de produção de DME (Adaptado de [64,68]).	42
Figura 22- Esquema de produção de DME por via direta (Adaptado de [68]).	44
Figura 23- Esquema de produção de DME por via indireta (Adaptado de [68]).	46
Figura 24- Esquema de produção de DME por destilação reativa (Adaptado de [66]).	47
Figura 25- Estrutura da Montmorillonite (Adaptado de [90]).	53
Figura 26- Esquema da instalação utilizada no processo catalítico realizado.	59
Figura 27- Cromatogramas tipicamente obtidos no processo estudado. a) Cromatograma típico de Mo/Fe=3,00 (50,0% SiO ₂). b) Cromatograma típico de Montmorillonite dopada com H ₂ SO ₄ a 12,0%.	63
Figura 28- Espectros de IV para os catalisadores de MoFeO frescos.	66
Figura 29- Espectros de FTIR para catalisadores de Mo/Fe=1,50 (50,0% SiO ₂) frescos e após reação.	67
Figura 30- Espectros de FTIR para catalisadores de Mo/Fe=2,00 (50,0% SiO ₂) frescos e após reação.	68
Figura 31- Espectros de FTIR para catalisadores de Mo/Fe=3,00 (50,0% SiO ₂) frescos e após reação.	68
Figura 32- Espectros de FTIR para os catalisadores de Montmorillonite frescos.	69
Figura 33- Espectros de FTIR para o catalisador de Montmorillonite dopado com HNO ₃ a 15,0% frescos e após reação.	71
Figura 34- Espectros de FTIR para o catalisador de Montmorillonite dopado com H ₂ SO ₄ a 12,0% frescos e após reação.	72
Figura 35- Espectros de FTIR para o catalisador de Montmorillonite dopado com HCl a 9,00% frescos e após reação.	72
Figura 36- Difractogramas de raio- X para os catalisadores de Mo/Fe=1,50 (50,0% SiO ₂) frescos e após reação. Comparação com padrões.	74
Figura 37- Difractogramas de raio- X para os catalisadores de Mo/Fe=2,00 (50,0% SiO ₂) frescos e após reação. Comparação com padrões.	74
Figura 38- Difractogramas de raio- X para os catalisadores de Mo/Fe=3,00 (50,0% SiO ₂) frescos e após reação. Comparação com padrões.	75
Figura 39- Representação dos resultados obtidos de conversão de MeOH para catalisadores de Mo/Fe=1,50.	81
Figura 40- Representação dos resultados obtidos de conversão de MeOH para catalisadores de Mo/Fe=2,00.	82

Figura 41- Representação dos resultados obtidos de conversão de MeOH para catalisadores de Mo/Fe=3,00.....	82
Figura 42- Representação dos melhores resultados catalíticos para a conversão de MeOH de cada uma das razões Mo/Fe estudadas.	83
Figura 43- Representação dos resultados obtidos de seletividade em DMM (a) e DME (b) para o catalisador Mo/Fe=1,50.	84
Figura 44- Representação dos resultados obtidos de seletividade em DMM (a) e DME (b) para o catalisador Mo/Fe=2,00.	85
Figura 45- Representação dos resultados obtidos de seletividade em DMM (a) e DME (b) para o catalisador Mo/Fe=3,00.	86
Figura 46- Comparação entre os melhores resultados de seletividade em DMM (a) e DME (b) para cada uma das razões Mo/Fe estudadas.	87
Figura 47- Comparação entre os melhores resultados de rendimento em DMM (a) e DME (b) para cada uma das razões Mo/Fe estudadas.	89
Figura 48- Influência da % de MeOH na alimentação do reator sobre a conversão de MeOH para as diferentes temperaturas em estudo. Catalisador de Mo/Fe=1,50 (50,0% SiO ₂).	92
Figura 49- Influência da % de MeOH na alimentação do reator sobre a conversão de MeOH para as diferentes temperaturas em estudo. Catalisador de Mo/Fe=2,00 (50,0% SiO ₂).	92
Figura 50- Influência da % de MeOH na alimentação do reator sobre a conversão de MeOH para as diferentes temperaturas em estudo. Catalisador de Mo/Fe=3,00 (50,0% SiO ₂).	93
Figura 51- Influência da % de MeOH na alimentação do reator sobre a seletividade em DMM (a) e DME (b) para as diferentes temperaturas em estudo. Catalisador Mo/Fe=1,50 (50,0% SiO ₂).	95
Figura 52- Influência da % de MeOH na alimentação do reator sobre a seletividade em DMM (a) e DME (b) para as diferentes temperaturas em estudo. Catalisador Mo/Fe=2,00 (50,0% SiO ₂).	96
Figura 53- Influência da % de MeOH na alimentação do reator sobre a seletividade em DMM (a) e DME (b) para as diferentes temperaturas em estudo. Catalisador Mo/Fe=3,00 (50,0% SiO ₂).	97
Figura 54- Representação dos resultados de conversão de MeOH para cada um dos catalisadores de Montmorillonite utilizados.	99
Figura 55- Comparação de resultados para seletividade em DME para cada um dos catalisadores de Montmorillonite utilizados e para cada uma das temperaturas estudadas.	100

Figura 56- Comparação de resultados de rendimento em DME para cada um dos catalisadores de Montmorillonite utilizados, e para cada uma das temperaturas estudadas.	101
Figura 57- Influência da % de MeOH na alimentação do reator sobre a conversão de MeOH para as diferentes temperaturas em estudo.....	103
Figura 58- Influência da % de MeOH na alimentação do reator sobre a seletividade em DME (a) e DME (b) para as diferentes temperaturas em estudo.....	104

Índice de Tabelas

Tabela 1- Identificação dos G.E.E. considerados no protocolo de Quioto e respectivos potenciais de aquecimento (Adaptado de [11]).	8
Tabela 2- Identificação das diferentes células de combustível [8,9,14].	13
Tabela 3- Identificação das propriedades físicas do DMM (Adaptado de [26]).	17
Tabela 4- Aparência característica de molibdatos de ferro (Adaptado de [34]).	22
Tabela 5- Resultados obtidos no trabalho de Yuan, Y., com a utilização de Sb-Re-O (Adaptado de [59]).	37
Tabela 6- Identificação das propriedades físicas do DME. (Adaptado de [64,67,69]).	41
Tabela 7- Catalisadores testados no processo de síntese indireta de DME, bem como as condições ótimas e resultados (Adaptado de [68]).	49
Tabela 8- Catalisadores testados no processo de síntese indireta de DME, bem como as condições ótimas e resultados obtidos em processo de destilação reativa (Adaptado de [68]).	50
Tabela 9- Resultados obtidos com o catalisador de Mo/Fe=1,50 para as diferentes temperaturas em estudo.	79
Tabela 10- Resultados obtidos com o catalisador de Mo/Fe=2,00 para as diferentes temperaturas em estudo.	79
Tabela 11- Resultados obtidos com o catalisador de Mo/Fe=3,00 para as diferentes temperaturas em estudo.	80
Tabela 12- Resultados obtidos com o catalisador industrial para as diferentes temperaturas em estudo.	80
Tabela 13- Resultados obtidos com o catalisador de Mo/Fe=1,50 (50,0 % SiO ₂) para diferentes concentrações de MeOH e diferentes temperaturas de reação.	90
Tabela 14- Resultados obtidos com o catalisador de Mo/Fe=2,00 (50,0 % SiO ₂) para diferentes concentrações de MeOH e diferentes temperaturas de reação.	91
Tabela 15- Resultados obtidos com o catalisador de Mo/Fe=3,00 (50,0 % SiO ₂) para diferentes concentrações de MeOH e diferentes temperaturas de reação.	91
Tabela 16- Resultados obtidos com os catalisadores de Montmorillonite dopados com diferentes ácidos minerais (H ₂ SO ₄ , HNO ₃ , HCl) para as diferentes temperaturas em estudo.	98
Tabela 17- Resultados obtidos com o catalisador de Montmorillonite dopado com H ₂ SO ₄ para diferentes concentrações de MeOH e diferentes temperaturas de reação.	102

Lista de Símbolos

AF- Ácido Fórmico;

AFC- *Alkaline Fuel Cell*;

B.E.T.- Brunauer- Emmett- Teller;

CFC's- Clorofluorcarbonos;

DME- Dimetil Éter

DMFC- *Direct Methanol Fuel Cells*;

DMM- Dimetoximetano;

DR- Destilação Reativa;

DRX- Difração de Raio-X;

ETBE- Etil- ter- butílico;

F- Formaldeído;

FCV- *Fuel Cells Vehicles*;

FM- Formato de Metilo;

FRR- Fator de Resposta Relativo;

FTIR- *Fourier Transform Infra Red Spectroscopy*;

G.E.E.- Gases de Efeito de Estufa;

GWP- *Global Warming Potencial*;

HFC's- Hidrofluorcarbonos;

IV- Infravermelho.

K- Kelvin;

kW- Kilo Watts;

mA- miliamperes;

MCFC- *Molten Carbonate Fuel Cell*;

MeOH- Metanol;

MF- Metil Formato;

MW- Mega Watts;

n_m^a - Capacidade de Adsorção da Monocamada;

PAFC- *Phosphoric Acid Fuel Cell*;

PEMFC- *Polymer Electrolyte Fuel Cell*;

PFC's- Perfluorcarbonos;

POMM- Polioxometileno Dimetil Éter;

ppm- Partes por Milhão;

Qv- Caudal Volumétrico;

S_i - Seletividade no Produto i;

SOFC- *Solid Oxide Fuel Cell*;

T.E.P- Toneladas Equivalentes de Petróleo;

U.A.- Unidades de Absorção;

U.E.- União Europeia;

X_{MeOH} - Conversão de Metanol;

Y_{MeOH} - Fração Molar MeOH;

η_i - Rendimento no Produto i;

λ - Comprimento de Onda;

Capítulo I- Introdução

I.1- Apresentação do Trabalho

Os problemas ambientais, são problemas que remontam ao Séc. XIX, data em que se deu a revolução industrial. Desde então, tem-se vindo a assistir cada vez mais a sucessivas alterações climáticas e problemas de poluição.

Os problemas ambientais devem-se essencialmente à intensiva exploração de recursos fósseis para a obtenção de energia sob diversas formas. Contudo, sabe-se que este tipo de fonte energética para além de não ser renovável na escala de vida humana, emite elevadas quantidades de CO_2 na atmosfera quando utilizado para produção de energia. O CO_2 , apesar de ser um gás que apresenta um baixo potencial de aquecimento, este é o gás com o efeito de estufa (G.E.E.) que em maior quantidade existe na atmosfera terrestre [400ppm], causando assim elevada preocupação, uma vez que contribui em cerca de 77% para o efeito de estufa, que se reflete num aumento da temperatura media global do planeta.

Por esta razão, e de forma a diminuir a emissão de G.E.E., tem-se vindo a estudar e investigar cada vez mais possíveis fontes alternativas para a substituição deste tipo de combustível, como é o caso dos biocombustíveis. Atualmente, de modo a tornar as fontes alternativas de energia mais competitivas face aos combustíveis de origem fóssil, esta é uma área tecnológica que se encontra em constante desenvolvimento. Um excelente exemplo de tecnologias em estudo é o reaproveitamento de biomassa para a produção de energia ou para a obtenção de biocombustíveis através de processos químicos complexos.

Alguns processos químicos de conversão são complexos e bastante demorados. Contudo, a nível industrial, as reações químicas têm de ser rápidas, utilizando-se na maioria dos casos um catalisador do tipo homogéneo ou heterogéneo. O uso de catalisadores com determinadas propriedades pode considerar-se como uma das variáveis (além da temperatura, pressão, composição e tempo de contacto) que permite controlar a velocidade e o sentido de uma reação química. Assim, o estudo das propriedades catalíticas de um determinado material é fundamental para compreender a sua aplicabilidade.

Este trabalho consiste num estudo prático da aplicabilidade do processo catalítico heterogéneo para a oxidação/desidratação seletiva de MeOH na obtenção de biocombustíveis. Segundo se sabe, a oxidação/desidratação seletiva de MeOH recorrendo a catalisadores heterogéneos, é um processo que desde á muito tempo tem vindo a ser estudado. Neste processo, para que seja possível obter produtos de oxidação e/ou desidratação de MeOH os catalisadores a utilizar requerem sempre a existência de propriedades ácidas e/ou redox respetivamente.

I.2- Objetivo

Neste trabalho de investigação, o principal objetivo consistiu na síntese de catalisadores com determinadas propriedades ácidas e redox possíveis de serem aplicados no processo de oxidação/desidratação seletiva de MeOH.

Para além disto, foram ainda avaliadas as performances destes catalisadores, através do estudo de diferentes variáveis processuais como, a temperatura reacional e composição da mistura de alimentação, sobre a seletividade de produtos, conversão de MeOH e rendimento.

I.3- Estrutura do Trabalho

Ao longo deste trabalho, podem ser encontrados 5 capítulos principais que apresentam um enquadramento lógico entre si:

- **Capítulo I- Introdução e Motivação Pessoal:** Presente capítulo onde é feito um pequeno enquadramento, e são apresentados os principais objetivos do trabalho experimental.
- **Capítulo II- Revisão Bibliográfica:** Capítulo onde é apresentada uma extensa revisão bibliográfica relativamente ao enquadramento energético e ambiental e aos processos de desidratação e oxidação seletiva de MeOH. São apresentados estudos realizados e tecnologias de produção atualmente existentes.
- **Capítulo III- Trabalho Experimental:** Neste capítulo são apresentadas as técnicas de produção utilizadas na síntese dos catalisadores utilizados, bem como as técnicas para a sua caracterização. Aqui, encontra-se também a descrição da técnica operatória utilizada e da respetiva instalação de testes catalíticos.

- **Capítulo IV- Apresentação e Discussão de Resultados:** Tal como o nome indica, neste capítulo são apresentados os principais resultados obtidos ao longo do trabalho prático, bem como as respetivas conclusões dos mesmos.
- **Capítulo V- Conclusões e Perspetivas Futuras:** Aqui, são apresentadas as principais conclusões do trabalho realizado, bem como alguns aspetos que poderão vir a ser estudados num possível trabalho futuro relacionado com esta área.

Capítulo II- Revisão Bibliográfica

II.1- Enquadramento Energético

Ao longo dos últimos anos, têm-se vindo a “assistir” cada vez mais a um grande aumento do consumo energético mundial. Por esta razão, o sector energético é cada vez mais considerado como sendo a base do desenvolvimento social e económico [1,2].

As fontes de energia podem ser divididas em dois grandes tipos, onde obviamente a sua classificação depende do tempo de regeneração. Estas fontes de energia são:

- **Energias não Renováveis:** Petróleo, Carvão, Gás Natural e Nuclear;
- **Energias Renováveis:** Energia Hídrica, Solar, Geotérmica, Biomassa, Eólica.

Contudo, independentemente da sua origem ser ou não renovável, as diferentes formas de energia, podem ainda ser classificadas como:

- **Energia Primária:** Petróleo, Carvão, Gás Natural, Nuclear, Solar, Eólica, Hídrica, Geotérmica;
- **Energia Secundária:** Produtos Petrolíferos (GPL- Gás de Petróleo Liquefeito; Gasolina; Querosene; Gasóleo, etc);
- **Energia Final:** Eletricidade e Calor.

Atualmente, a maior parte de toda a energia que é consumida no mundo, ainda provém de fontes de energia não renováveis. Na verdade, desde a revolução industrial (séc. XIX) que a sociedade e o mercado energético global são fortemente dependentes da extração e queima de combustíveis fósseis para obtenção de energia. Contudo, estas matérias-primas não são consideradas renováveis à escala de vida humana, nem tão pouco ao nível da necessidade energética que a sociedade mundial precisa para o seu quotidiano. Assim, o cenário que se prevê é que ao ritmo que o ser humano explora estes recursos, ao fim de algumas décadas, estas fontes ameaçam esgotar-se [2-7].

Desta forma, a humanidade tem desenvolvido cada vez mais uma preocupação crescente em encontrar soluções.

As preocupações centram-se no sentido de encontrar e explorar fontes alternativas, as energias renováveis, que permitam uma menor utilização e dependência de recursos fósseis [2,4-6].

Devido ao facto da energia ser cada vez mais considerada como um “input” básico na sociedade, e por as necessidades energéticas serem cada vez maiores, sabe-se que a energia proveniente apenas de fontes renováveis, não permite satisfazer por completo as necessidades energéticas da sociedade, uma vez que estas ainda representam uma pequena fração. Porém, a sociedade está cada vez mais a evoluir do ponto de vista da utilização deste tipo de fonte energética (Figura 1) [1, 2, 8, 9].

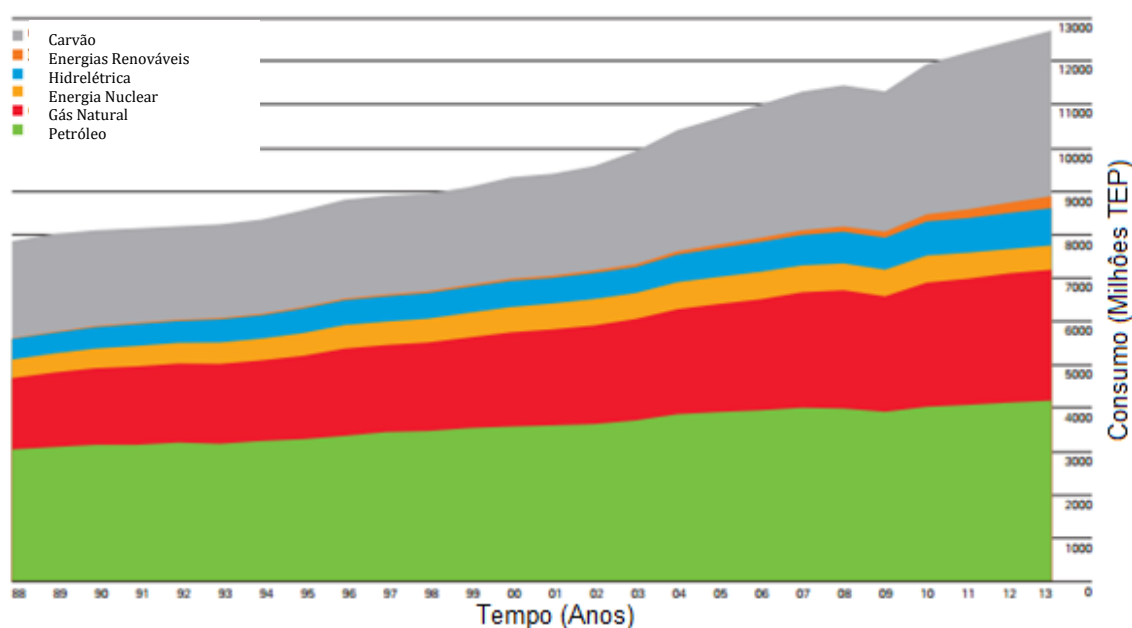


Figura 1- Evolução do consumo energético mundial. Consumo de energia expresso em milhões de toneladas equivalentes de petróleo (Adaptado de [3]).

Através da figura 1, que representa o consumo mundial das várias fontes energéticas (energia primária), é possível analisar de que forma a utilização dos vários tipos de energia tem vindo a evoluir ao longo dos últimos 25 anos. Aqui, podemos observar também, que de facto, as fontes de energia não renováveis (petróleo, carvão e o gás natural), são aquelas com maior exploração mundial.

Atualmente, o recurso de origem fóssil mais utilizado no mundo como fonte de energia primária é o petróleo. Porém, o carvão e o gás natural são também fontes energéticas muito utilizadas (Figura 1).

Através da figura 1, podemos também observar que de facto, o consumo de energias do tipo renovável tem vindo a ser cada vez maior. Isto acontece pelo facto de a Europa ser a principal motivadora da inclusão e crescimento das energias

renováveis. Tal acontece não apenas pelo facto das concentrações de poluentes atmosféricos ser cada vez maior, e assim haver um continuado aumento da concentração dos gases com efeito de estufa (G.E.E.), mas acima de tudo pelo facto de haver necessidade de cumprir as metas estabelecidas pela união europeia (U.E.) para 2020 relativamente a alterações climáticas e sustentabilidade energética (pacote “20-20-20”) [3, 10,11].

Tal como se sabe, as energias renováveis são cada vez mais o foco da atenção da sociedade. Este tipo de fonte energética permite uma menor necessidade de recursos fósseis e assim uma menor emissão global de G.E.E. na atmosfera, nomeadamente o dióxido de carbono (CO₂).

Os G.E.E, são gases que permitem absorver maiores quantidades de energia. Atualmente sabe-se que o aumento da concentração dos G.E.E. se deve essencialmente ao comportamento humano desenvolvido nas últimas décadas, no que respeita a consumos energéticos. Através do aumento das emissões deste tipo de gases para a atmosfera, o efeito de estufa tem vindo a ser cada vez mais potenciado, verificando-se assim um aumento da temperatura média do planeta [10].

Segundo o protocolo de Quioto, os gases responsáveis pelo efeito de estufa são na sua grande maioria provenientes de processos de combustão, porém podem ser também originados através de outro tipo de processo.

Na tabela 1, são apresentados os G.E.E. considerados pelo protocolo de Quioto e os respetivos potenciais de aquecimento a 100 anos em equivalentes de CO₂ (*GWP*, do inglês *Global Warming Potencial*) [10,11,12].

Tabela 1- Identificação dos G.E.E. considerados no protocolo de Quioto e respetivos potenciais de aquecimento (Adaptado de [11]).

Gás de Efeito de Estufa	GWP ₁₀₀
CO ₂ (Dióxido de Carbono)	1
CH ₄ (Metano)	21
N ₂ O (Óxido Nitroso)	310
HFC's (Hidrofluorcarbonos)	150- 11 700
PFC's (Perfluorcarbonos)	6 500- 9200
SF ₆ (Hexafluoreto de Enxofre)	23 900

O potencial de aquecimento pode ser definido como o efeito de aquecimento da emissão de 1 kg de um respetivo gás relativamente ao CO₂ [10].

Dos G.E.E. representados na tabela 1, sabe-se que atualmente o CO₂ é aquele que maior preocupação causa, uma vez que contribui em cerca de 77% para o efeito de estufa, sendo por isso este o G.E.E. mais importante. Embora este gás apresente um baixo potencial de aquecimento, é aquele que mais contribui para o efeito de estufa. Isto acontece pelo facto de ser o gás emitido em maior quantidade para a atmosfera (figura 2) [12, 13].

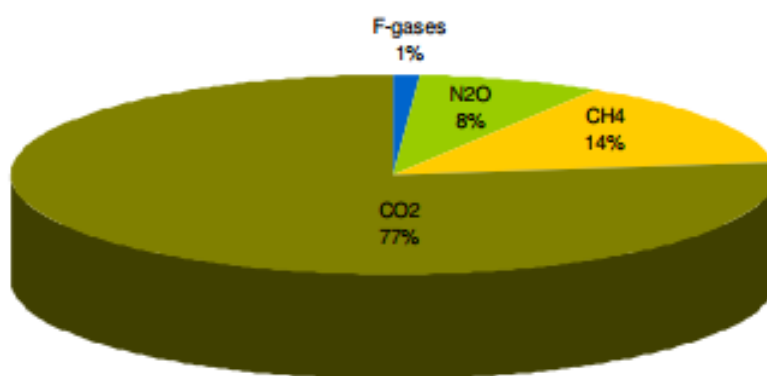


Figura 2- Emissões de G.E.E na atmosfera [10].

De facto e tal como mostra a figura 3, as concentrações de CO₂ tem vindo a aumentar significativamente desde a 1ª revolução industrial (1780/1830), mais propriamente desde o início do século XIX. Isto acontece pelo facto de as

necessidades energéticas da sociedade serem cada vez maiores, e assim haver cada vez mais necessidade de exploração de recursos.

As concentrações atmosféricas de CO₂, tem vindo cada vez mais a atingir valores considerados históricos, pela sua natureza crescente [10,12,13].

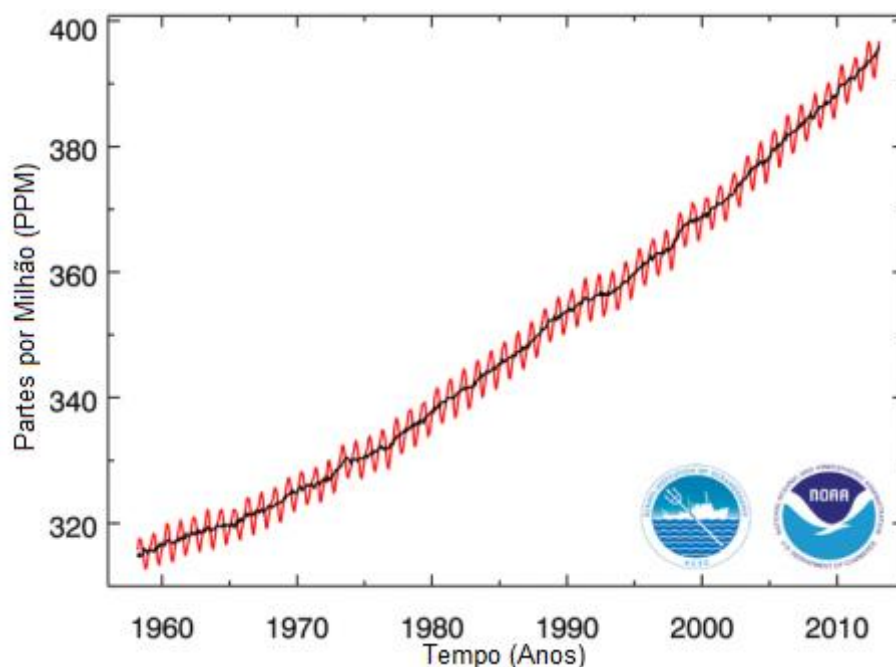


Figura 3- Evolução da concentração de CO₂ ao longo dos anos (Adaptado de [13]).

Tal como temos vindo a fazer referência, a situação atual que se vive relativamente ao CO₂ deve-se fundamentalmente a atividade humana no que respeita a produção de energia e transportes. Porém, estes sectores não são os únicos responsáveis pela situação que se vive.

Através da figura 4, é possível identificar os diferentes sectores de atividade e as respetivas contribuições na emissão de G.E.E.

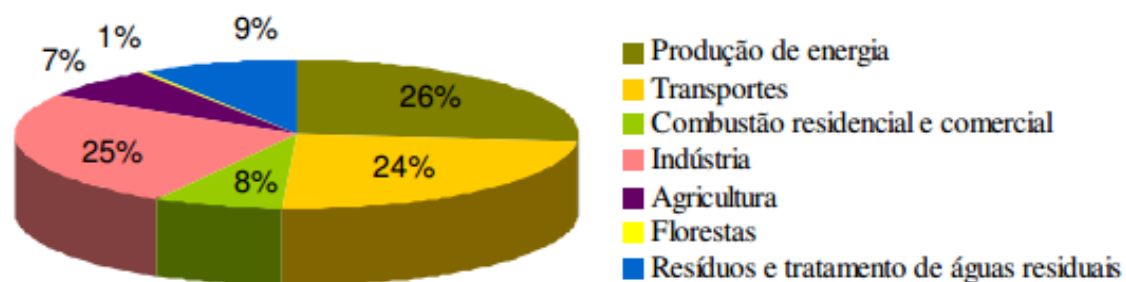


Figura 4- Contribuição dos diferentes sectores de atividade na emissão de GEE, relativo ao ano de 2007 [10].

Como se pode constatar através da figura 4, o sector da energia é aquele que em mais contribui para a emissão de G.E.E. (26,0%), mais propriamente o CO₂. Isto acontece pelo facto da energia elétrica ser nos dias de hoje, fundamental para qualquer tipo de atividade corrente do dia-a-dia, e por esta razão, ser alvo de forte utilização e exploração. Assim, há cada vez mais necessidade de pesquisa e investigação de formas alternativas para a obtenção deste tipo de energia, de forma a ser possível cumprir metas relativamente a emissão de G.E.E [14].

Nos dias de hoje, a produção de energia elétrica é feita a partir de diferentes fontes energéticas.

Do ponto de vista de Portugal, tal como se pode observar através da figura 5, a produção de energia elétrica é feita recorrendo essencialmente a carvão (26,1%) [15].

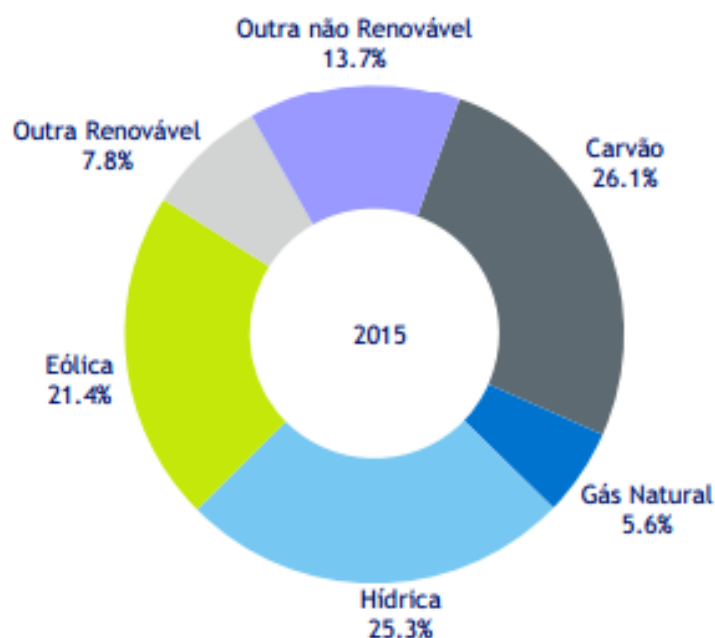


Figura 5- Estrutura do abastecimento de energia elétrica em Portugal [15].

Uma vez que a produção de energia elétrica é ainda em grande parte feita através do recurso a energia fóssil, muitos estudos tem vindo a ser realizados no sentido de otimizar e desenvolver cada vez mais tecnologias “limpas” de produção de energia. Como exemplo desse tipo de tecnologia, podemos destacar as chamadas células de combustível.

O interesse neste tipo de células, acontece pelo facto de esta tecnologia evitar a dependência de recursos fósseis e levar à diminuição de problemas ambientais, mais propriamente a redução da emissão de G.E.E [9, 14].

Tal como se verifica através da figura 4, o sector dos transportes, é outro dos sectores que mais contribui para o aumento da concentração de G.E.E. Isto acontece pelo facto de se tratar de um sector que ainda recorre na sua grande maioria á utilização excessiva de combustíveis derivados do petróleo, que tal como foi referido, é um combustível fóssil, e como tal, tem a desvantagem de ser limitado e emitir demasiado CO₂.

Devido ao interesse pelo ambiente, existe cada vez mais uma importância que tem sido focada em combustíveis e produtos químicos de origem renovável, como alternativa aos recursos fósseis. Assim, tem-se investido cada vez mais em programas de pesquisa de fontes de energia renovável, desenvolvimento sustentável e energia verde para aplicação no sector dos transportes, os chamados biocombustíveis [2,16,17].

II.1.1- Biocombustíveis

Os biocombustíveis são obtidos a partir de fontes de origem renovável, e são definidos como combustíveis líquidos ou gasosos que têm principal aplicação no sector dos transportes. Este tipo de combustível permite não só reduzir a dependências de combustíveis fósseis como também reduzir as emissões de poluentes atmosféricos [2,16,18].

Os biocombustíveis podem ser classificados em 3 categorias:

- 1ª Geração;
- 2ª Geração;
- 3ª Geração.

Contudo, a sua classificação depende única e exclusivamente do tipo de matéria-prima utilizada (óleos/gorduras, biomassa e algas respetivamente) [18,19].

Segundo a diretiva 2003/30/CE, podemos considerar biocombustíveis, os seguintes produtos [18,20].:

- Bioetanol;
- Biodiesel;
- Biogás;
- Biometanol (bio-MeOH);;
- Biodimetiléter (bio-DME);
- Bio- ETBE (Bioéter etil-ter-butílico);
- Biocombustíveis Sintéticos;
- Biohidrogénio;
- Óleos vegetais puros;
- Óleos Vegetais Reciclados

II.2- Células de Combustível

As células de combustível, foram descobertas por William Grove por volta do século XIX. Porém, o seu princípio de funcionamento foi descoberto por Christian Friedrich Schönbein. Mais tarde, em 1933, Thomas Bacon desenvolveu a primeira célula de combustível prática [9,14].

As células/pilhas de combustível, são células galvânicas ou eletroquímicas constituídas por um cátodo, um ânodo, um eletrólito (que funciona como membrana de permuta iónica) e um catalisador (figura 6) [14].

Estas células funcionam com reações eletroquímicas de forma a gerar energia elétrica. Desta forma, e por motivos óbvios, o seu funcionamento requer sempre a utilização de um combustível (MeOH e DMM são um excelente exemplo) e de um agente oxidante, onde o ânodo é responsável pela oxidação direta do combustível utilizado e o cátodo pela redução do oxigénio, que na maioria dos casos é proveniente do ar atmosférico [9, 21].

Estes dispositivos são bastante versáteis, e desta forma, podem apresentar diversas aplicações. Contudo, na sua grande maioria, são utilizados nos chamados veículos de células de combustível (FCV's- *Fuel Cells Vehicles*).

Como exemplo, apresenta-se a figura 6, onde é possível verificar o princípio de funcionamento deste tipo de processo.

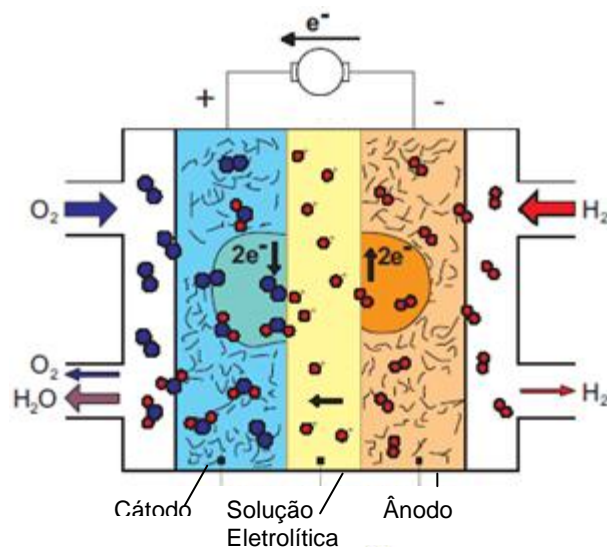


Figura 6- Representação de uma célula de combustível (Adaptado de [9]).

Estas células podem ser caracterizadas de diferentes formas, contudo, a sua caracterização depende sempre do tipo de membrana, do combustível utilizado e da temperatura de operação, uma vez que são estes parâmetros que determinam o tipo de reações que ocorrem em cada um dos elétrodos [8,14].

Na tabela 2, são apresentados exemplos de células de combustível e respectivas temperaturas de operação [9,14].

Tabela 2- Identificação das diferentes células de combustível (Adaptado de [8,9,14]).

	AFC	PEMFC	DMFC	PAFC	MCFC	SOFC
Combustível	H ₂	H ₂	MeOH	H ₂	H ₂ , CH ₄ , CO	H ₂ CH ₄ , CO
T. Operação (°C)	60≤T≤100	70≤T≤90	60≤T≤120	160≤T≤220	600≤T≤800	80≤T≤1000
Potência Gerada	5-150 kW	5-250kW	≤5 kW	50 kW-11Mw	100kW- 2Mw	100-250kW
Rendimento-η (%)	55-60	35-45	-	35-45	45-55	45-55
Aplicações	Pequena Escala: -Transportes; -Sistemas de armazenamento Energia		Média Escala: -Estações de geração de calor e Energia		Grande Escala: -Veículos, Barcos...	

As células de combustível de metanol direto (DMFC- *Direct Methanol Fuel Cells*), são um exemplo típico de células de combustível de baixa temperatura. Neste processo, o metanol é utilizado diretamente sem necessitar de nenhuma etapa intermediária de produção de hidrogénio.

Estas células de combustível, tem cada vez mais interesse, pelo facto do combustível utilizado poder ser produzido através de biomassa (Biometanol), havendo assim um reaproveitamento de resíduos. Para além disso é possível efetuar o transporte deste tipo de combustível de forma segura quando este se encontra no estado líquido [8,9].

Para além do metanol, muitos outros tipos de combustível tem vindo a ser estudados para aplicação neste tipo de células de combustível de baixa temperatura, de forma a ser possível estender a sua aplicação prática ao sector dos transportes. Porém, sabe-se que os líquidos estudados devem ter uma densidade energética semelhante à do metanol (5.02 Ah g^{-1}).

Tendo isto em conta, podemos afirmar que uma das boas alternativas ao metanol nas células de combustível de baixa temperatura é o Dimetoximetano (DMM) ($5,62 \text{ Ah g}^{-1}$) [22].

II.3- Desidratação/Oxidação de Metanol

Durante o processo de desidratação/oxidação seletiva do metanol sobre catalisadores heterogéneos, pode ocorrer, sobretudo a baixas temperaturas e conversão, a formação de diferentes produtos, consoante as propriedades do catalisador utilizado.

Tipicamente, neste processo reacional, podemos identificar os seguintes produtos de reação:

- | | |
|---------------------------|--|
| ➤ Dimetiléter (DME); | ➤ Ácido Fórmico (AF); |
| ➤ Dimetoximetano (DMM); | ➤ Monóxido de Carbono (CO); |
| ➤ Formato de Metilo (FM); | ➤ Dióxido de Carbono (CO ₂). |
| ➤ Formaldeído (F); | |

Onde obviamente, a sua distribuição é variada consoante as propriedades do catalisador utilizado (figura 7) [23].

Do ponto de vista da obtenção de DME, este é obtido apenas através do processo de desidratação de metanol, e não por processo oxidativo [23,24].

O esquema reacional de formação dos produtos da oxidação do metanol encontra-se representado pela figura 7 [23].

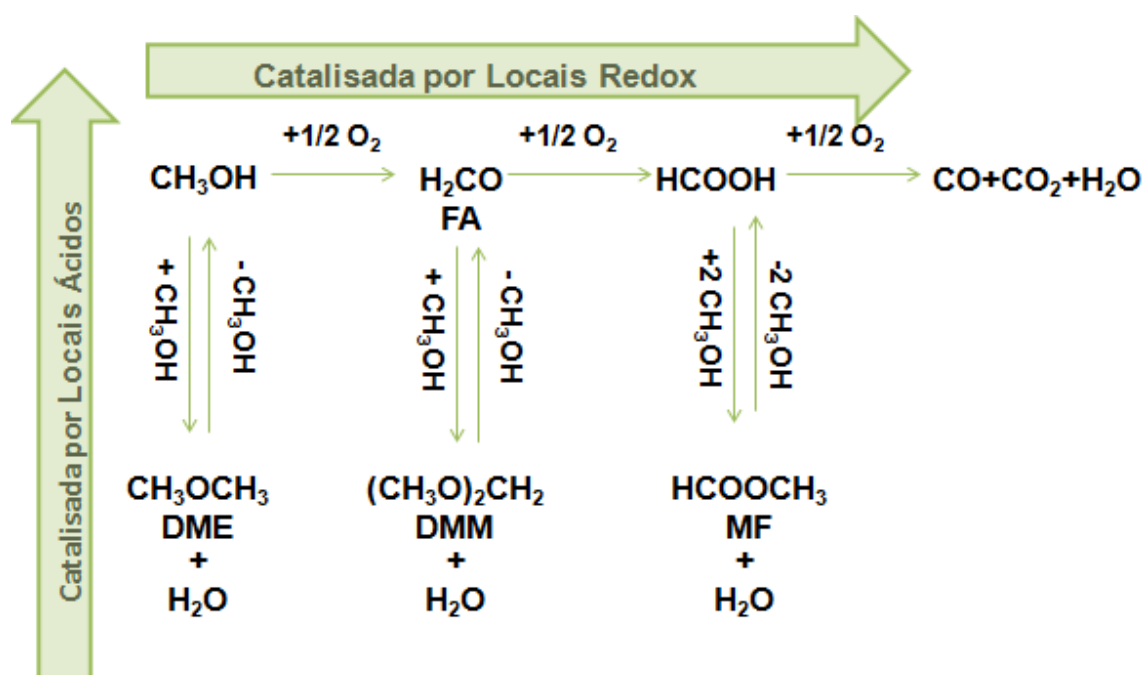


Figura 7- Identificação dos possíveis produtos reacionais no processo de oxidação/desidratação de metanol.

Através da figura anterior, é possível verificar que para a reação de formação de CO_x , é conveniente limitar o processo à oxidação. Por outro lado, quando o catalisador apresenta também propriedades ácidas, há a formação de produtos de condensação, do qual faz parte o DMM, o MF e o DME.

Quando o catalisador apresenta apenas propriedades ácidas, o processo limita-se à obtenção de DME. Contudo, o tipo e força dos centros ácidos apresentam influência na quantidade de produto obtido (figura 8) [23].

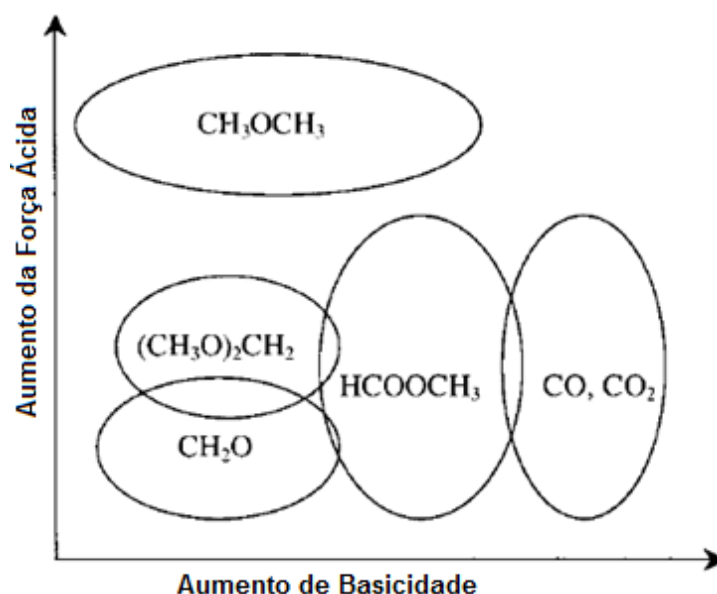


Figura 8- Formação de produtos de oxidação/desidratação de MeOH consoante a força ácida (Adaptado de [23]).

Desta forma, consoante o produto pretendido, é necessário recorrer a catalisadores heterogêneos dotados de propriedades:

- Redox;
- Ácidas;
- Ácidas e Redox- Catalisadores Bifuncionais.

II.4- Dimetoximetano (DMM) – Propriedades e Aplicações

O dimetoximetano, tal como referido anteriormente, é um dos produtos reacionais da oxidação do metanol. O 1,1- Dimetoximetano (IUPAC), pode também ser conhecido pelo nome de Metilal, Formal entre muitos outros. Trata-se um composto estável, que tipicamente se encontra no estado líquido quando sujeito às condições atmosféricas, facilitando assim o seu transporte e armazenagem [25,26].

Comparativamente ao metanol, o DMM ($C_3H_8O_2$), cuja estrutura molecular pode ser visualizada através da figura 9, é um composto que esta cada vez mais a atrair a atenção de todos. Trata-se de uma molécula bastante versátil, de baixa toxicidade e ambientalmente ecológico, podendo mesmo ser considerado por muitos como um “solvente verde”.

Este composto apresenta ainda grande volatilidade e poder de dissolução.

De forma mais detalhada, é possível visualizar algumas das suas propriedades através da tabela 3 [26,27].

Tabela 3- Identificação das propriedades físicas do DMM (Adaptado de [26]).

Nome	Dimetoximetano; Metilal; Formal
Formula Química	$C_3H_8O_2$
Massa Molar (g/mol)	76,1
Densidade (g/cm³)	0,86
Ponto Ebulição (°C)	42,0 °C
Viscosidade (Cps)	0,33
Pressão de Vapor (Pa)	44,1 (20,0° C)

Devido às suas propriedades, o DMM é, sempre que possível, utilizado em detrimento do metanol [26,27].

Pelas razões acima mencionadas, este composto apresenta um vasto leque de aplicações patenteadas [25,26].

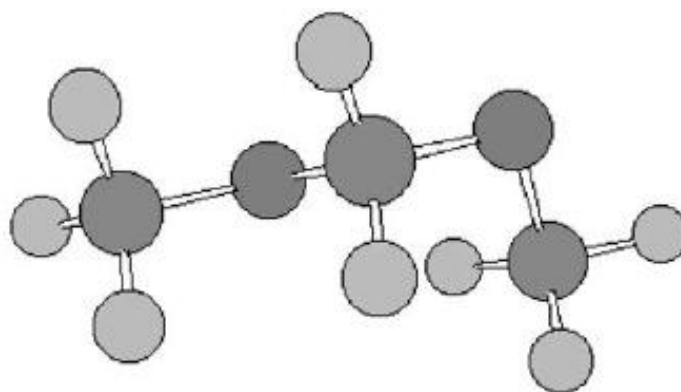


Figura 9- Estrutura molecular do DMM [26].

De facto, este composto é bastante versátil e por isso possui uma grande variedade de aplicações nos mais diversos tipos de indústrias existentes.

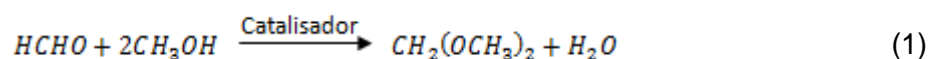
Atualmente, o DMM é utilizado como solvente orgânico na indústria de perfumes, farmacêutica, resinas, colas, tintas e decapantes. Porém, devido às suas propriedades, este composto é também utilizado como monómero de partida na síntese de polioxometileno dimetil éter (POMM).

O DMM tem vindo também a ser testado como aditivo promissor do diesel (devido ao seu bom índice de cetano e elevado teor de oxigénio), ajudando assim na redução de emissão de partículas, e ainda como alternativa ao metanol nas chamadas células de combustível de baixa temperatura [27-31].

II.4.1- Processos de Obtenção de DMM

Atualmente e do ponto de vista industrial, este produto é obtido através de um processo de destilação reativa [29].

Neste processo, faz-se reagir o formaldeído e o metanol (1), na presença de ácido sulfúrico (H_2SO_4) que funciona como catalisador. Contudo, devido ao facto de o ácido sulfúrico ser altamente corrosivo, têm-se estudado processos que utilizem catalisadores heterogéneos ao invés de catalisadores homogéneos [31].



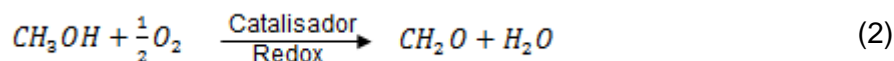
II.4.1.1- Destilação Reativa

Tal como referido anteriormente, nos dias de hoje, a produção industrial de DMM foca-se essencialmente num processo de destilação reativa que combina a reação química com o isolamento contínuo do produto numa única unidade processual. Com a utilização deste processo, é possível aumentar a eficiência reacional, uma vez que o produto vai sendo removido de forma contínua, obrigando assim a reação a deslocar-se no sentido dos produtos. Porém, devido ao facto do DMM apresentar um ponto de ebulição muito semelhante ao do metanol, o processo de destilação é dificultado, uma vez que há a formação de um azeótropo à temperatura de 41,9°C (92,2% DMM e 7,8% MeOH) [31,32].

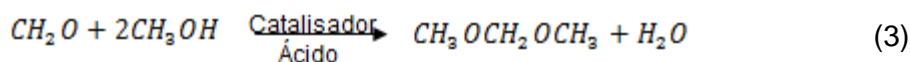
Contudo, independentemente de qual seja o tipo de processo envolvido, a obtenção de DMM, é um processo sequencial que envolve sempre 2 etapas reacionais.

Na primeira etapa processual, o metanol é oxidado a formaldeído (2). Na segunda etapa do processo, o formaldeído previamente obtido, reage com o metanol em excesso e leva a formação do Dimetoximetano (3).

Oxidação Parcial de Metanol na fase gasosa a Formaldeído;



Acetilação do Formaldeído obtido com metanol na fase líquida [27].



A obtenção deste produto ocorre na presença de dois tipos de catalisadores. Assim, independentemente de ocorrer em duas etapas distintas, este processo exige a presença de catalisadores com propriedades Redox (oxidação de MeOH a formaldeído) e com propriedades ácidas (condensação de formaldeído a DMM) [27,30].

Relativamente ao catalisador com propriedades redox, este é tipicamente Ag (Prata) ou MoFeO (Molibdato de Ferro). Do ponto de vista dos catalisadores ácidos, este é usualmente ácido sulfúrico.

Porém, sabe-se e é de conhecimento geral, que o catalisador ácido utilizado provoca elevada corrosão dos materiais envolvidos no processo. Por outro lado, as condições atualmente utilizadas neste processo do ponto de vista de necessidades energéticas são demasiado “drásticas”, podendo obviamente variar consoante o catalisador redox utilizado.

Contudo, para além da corrosão de materiais, sabe-se que o processo convencional para obtenção de DMM apresenta outros inconvenientes:

- Difícil recuperação de catalisador;
- Necessidade de elevada razão molar de MeOH;
- Custos elevados dos equipamentos;
- Elevados Consumos Energéticos [32].

Por estas razões, obviamente que o desenvolvimento de um processo de síntese de DMM numa única etapa, que evite os inconvenientes do processo convencional e minimize os impactes ambientais, é preferível. Para tal, muitos trabalhos de investigação no âmbito da catálise heterogénea, tem vindo a ser desenvolvidos, de forma a ser possível a oxidação de MeOH a DMM numa única etapa [25,27].

Vários estudos têm sido desenvolvidos com intuito de desenvolver um catalisador heterogéneo bifuncional, que permita reduzir as necessidades energéticas de produção de DMM e por sua vez, minimizar os custos de produção [30-32].

II.4.1.2- Processos Catalíticos Heterogêneos

A destilação reativa é um processo que acarreta alguns inconvenientes. Desta forma, muitos estudos têm vindo a ser realizados no âmbito da catálise heterogênea de forma a ser possível a obtenção do DMM através de uma única etapa processual.

Tal como foi referido anteriormente, a formação de DMM é um processo que requer sempre a presença de catalisadores com propriedades redox e propriedades acídicas. Desta forma, vários sistemas catalíticos heterogêneos têm vindo a ser estudados para a oxidação seletiva do MeOH. Dos catalisadores estudados, podemos destacar os seguintes:

- Catalisadores de Molibdénio;
- Catalisadores de Vanádio;
- Heteropoliácidos (HPA's);
- Catalisadores de Óxidos de Rénio (ReO_x);
- Catalisadores de Óxidos de Ruténio (RuO_x) [27].

Tal como se sabe, a reação de oxidação direta é muito sensível à natureza dos centros ativos dos catalisadores. Assim, consoante o caminho tomado (redox ou ácido), podemos obter diferentes produtos reacionais (figura 7) [29].

II.4.1.2.1- Catalisadores de Molibdénio

Dentro da classe dos catalisadores de molibdénio, é importante destacar essencialmente, os catalisadores à base de molibdénio e ferro. Porém, os catalisadores com molibdénio suportado também têm exibido resultados interessantes.

Catalisadores de Molibdénio e Ferro

Os catalisadores de molibdénio e ferro, são catalisadores que tal como o nome indica, apresentam molibdénio e ferro na sua constituição, cujos teores de cada um dos metais são diferentes consoante o fim a que destinam.

Estes catalisadores à base de óxidos mistos de molibdénio (Mo) e Ferro (Fe) foram descobertos por Adkins por volta de 1931 para oxidar seletivamente o metanol a formaldeído. Porém, apenas por volta de 1950 a catálise heterogênea começou a ter aplicação industrial para este mesmo processo [23,33].

Desde então, estes catalisadores tem vindo a ser alvo de forte investigação, no sentido de otimizar as condições reacionais para a oxidação seletiva de metanol a formaldeído, sendo atualmente um processo industrial bastante dominado [23].

Industrialmente, no processo de oxidação de metanol a formaldeído com este tipo de catalisadores, é possível obter seletividades de 94% em formaldeído, havendo também a formação de subprodutos, onde entre os quais está o DMM que se forma em quantidades residuais, e que se deve essencialmente á presença de locais ácidos existentes na superfície catalítica. Porém, quando são utilizadas condições de alimentação ricas em metanol, este tipo de catalisador exibe uma melhor atividade do ponto de vista da obtenção de DMM. Segundo Edwards, o mecanismo de formação de DMM é diferente, consoante as condições de alimentação utilizadas [29].

O DMM é cada vez mais um produto de interesse. Por esta razão, muitos estudos tem vindo a ser realizados recorrendo a este tipo de catalisadores [27].

Os molibdatos de ferro são catalisadores que podem existir em duas formas distintas. Consoante o método de preparação, estes compostos podem existir sob a forma de molibdato ferroso (FeMoO_4) e/ou molibdato férrico ($\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$), porém, apenas o molibdato férrico apresenta atividade catalítica na oxidação seletiva do metanol [23,27].

Segundo Soares *et. al.*, estes óxidos mistos de Fe (III) e Mo podem apresentar diferentes colorações (castanho, amarelo e verde), consoante a razão Mo/Fe e o método de preparação. Tendo isto em conta, é possível afirmar que molibdatos com elevado teor em ferro, apresentam uma coloração amarelada e/ou acastanhada. Por outro lado, aqueles que têm um maior teor em molibdénio exibem uma coloração mais esverdeada [23].

De forma mais detalhada, é possível observar a tabela 4, onde se encontram registadas as tonalidades características de cada catalisador [34].

Tabela 4- Aparência característica de molibdatos de ferro (Adaptado de 34).

Catalisador	Coloração
$1,0 \leq \text{Mo/Fe} \leq 1,5$	Castanho- Amarelados
$\text{Mo/Fe} \leq 1,0$	Castanhos
$\text{Mo/Fe} \geq 1,5$	Verde
MoO_3	Verde
Fe_2O_3	Castanho

Do ponto de vista do comportamento catalítico para obtenção de DMM como produto maioritário, vários autores tem vindo a estudar este catalisador.

Um excelente exemplo dos trabalhos realizados em torno deste catalisador, consiste no estudo da sua atividade em função da composição em Mo e Fe, podendo citar-se o recente trabalho de Thavornprasert K., *et. al.* Segundo estes autores, a razão Mo/Fe ótima para uma produtividade máxima em DMM é de 3,4. Para esta composição, e através da utilização de uma alimentação rica em metanol (fora da zona de explosividade), os autores garantem conseguir a obtenção de uma seletividade de 85% e uma conversão de MeOH de 46% com a utilização de uma temperatura reacional de 528 K. Neste estudo foi também possível observar que quanto maior o tempo de contacto da corrente de alimentação com o catalisador, e quanto maior a temperatura, maior a conversão de reagente (Figura 10). Contudo, com a utilização de temperaturas elevadas, verifica-se a sublimação de molibdénio e posterior perda de atividade por parte do catalisador [27,29,35].

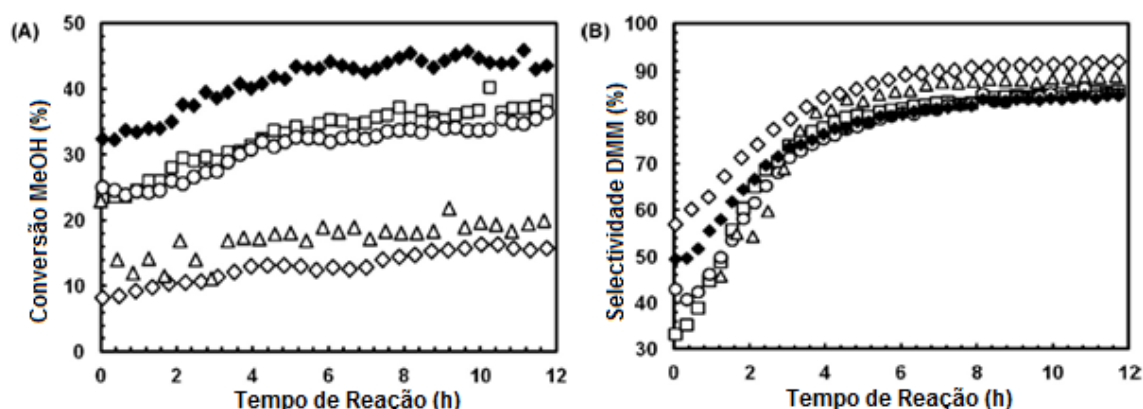


Figura 10- Representação da conversão de metanol (A) e respetiva seletividade em DMM (B). \diamond - Mo/Fe= 2,50; \square - Mo/Fe= 3,00; \blacklozenge - Mo/Fe=3,50; Δ - Mo/Fe= 4,00; (Adaptado de [27]).

Neste mesmo trabalho, Thavornprasert K., *et. al.*, referem ainda que a utilização exclusiva de óxido de ferro (Fe_2O_3) leva a uma seletividade nula em DMM. No caso da utilização exclusiva de óxido de molibdénio, há uma elevada seletividade em DMM. Contudo não é possível obter conversões para além dos 7% [27].

Tendo em conta os resultados obtidos por este autor, é possível afirmar que o principal responsável pela seletividade em DMM é o MoO_3 . Relativamente ao Fe_2O_3 , este apenas exibe propriedades Redox. Porém, ambos os óxidos metálicos permitem ativar o metanol, permitindo assim afirmar que a mistura de ambos permite a existência de efeito sinérgico [27].

Tal como se sabe a formação de DMM, é extremamente sensível à natureza dos locais ativos do catalisador. Tendo em conta o trabalho citado anteriormente, podemos afirmar que a acidez presente neste tipo de catalisador para a obtenção de DMM se deve à presença de fases de MoO_3 , que tal como foi sugerido por Pernicon, através do efeito sinérgico existente, permite gerar ácidos de Lewis. Para além disto, e através do trabalho realizado por Thavornprasert K., *et. al.*, sabe-se ainda que a acidez catalítica é diferente consoante as condições de alimentação utilizadas [27,29].

Do ponto de vista estrutural e segundo Plyasova, a fase ativa destes catalisadores apresenta uma estrutura monoclinica, constituída por octaedros de Fe e tetraedros de Mo que se ligam entre si através de átomos de oxigénio pelos vértices, onde em cada célula existem oito moléculas de $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$, (figura11) [23,27,34].

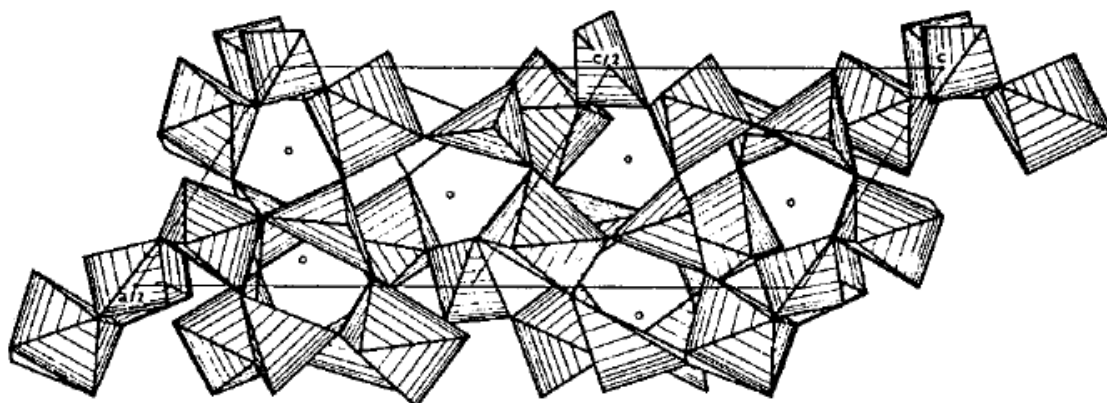


Figura 11 - - Representação estrutural dos molibdatos de ferro [27].

Segundo Pernicone, no processo de oxidação de metanol, os locais ativos envolvem locais aniónicos vagos e O^{2-} , onde a etapa determinante está associada à rutura C-H [23,27,34].

Através da figura 12, é possível verificar os locais ativos envolvidos na transformação de MeOH a DMM

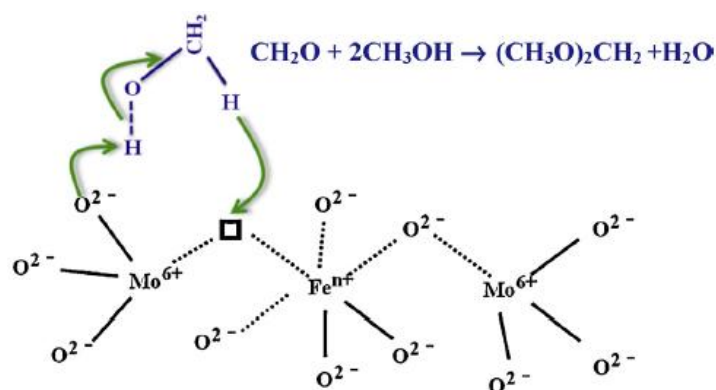


Figura 12- Identificação dos locais ativos do catalisador para a transformação de MeOH a DMM [27].

Catalisadores de Molibdénio Suportado

Do ponto de vista dos catalisadores de molibdénio suportado para a oxidação de MeOH a DMM, podemos destacar essencialmente o trabalho realizado por Faye, J., *et. al.* Estes autores, estudaram catalisadores de polioxomolibdato suportado em titânia (TiO₂).

Neste trabalho, os autores estudaram a influência do método de preparação dos catalisadores, e verificaram que com a impregnação de molibdénio sobre o suporte catalítico, este não sofreu alteração da sua estrutura, levando assim a crer que não houve a formação de óxido de molibdénio cristalizado.

Por outro lado, com o aumento da quantidade de Mo depositado na superfície do suporte, verifica-se uma diminuição significativa da acidez catalítica. Porém, quando a quantidade de Mo é superior à cobertura da monocamada, este pode acrescentar algumas propriedades ácidas ao catalisador. Isto acontece pelo facto da existência de pontes Ti-O-Mo, trazerem propriedades ácidas, tal como proposto por Shao *et. al.*

Neste trabalho, e do ponto de vista de comportamento catalítico, os autores verificaram ainda que quanto maior o teor em Mo, maior a atividade catalítica para a formação de DMM. Desta forma, o catalisador que melhores resultados catalíticos apresentou, foi o catalisador com 8% w/w, onde se obteve uma seletividade máxima em DMM de 91% e uma conversão de metanol de 5% [36].

II.4.1.2.2- Catalisadores de Vanádio

Os catalisadores com pentóxido de vanádio (V_2O_5) suportado, são catalisadores que têm sido alvo de forte investigação ao longo dos últimos 30 anos [25, 28].

Este tipo de catalisadores à base de óxidos de vanádio foram descobertos por R. Meyers por volta de 1899 para o processo de oxidação do dióxido de enxofre (SO_2) a trióxido de enxofre (SO_3), porém atualmente são utilizados num grande número de processos químicos [37].

Estes compostos constituem uma classe de catalisadores muito importantes que tem inúmeras aplicações. Tipicamente são utilizados em reações de desidrogenação de alcanos e reações de oxidação seletiva de alcanos e álcoois, onde se encontra a tão importante e interessante reação de oxidação seletiva de metanol a DMM sobre V_2O_5 suportado [30,38].

Segundo diversos autores, o V_2O_5 pode apresentar bons resultados quando suportado em diferentes tipos de materiais (Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 , zeólito TS-1). Contudo, a natureza do suporte utilizado é de extrema importância, uma vez que a sua área superficial e as suas propriedades acídicas e redox podem influenciar de diferentes formas a atividade do catalisador, consoante o processo catalítico estudado [39].

Catalisadores de Vanádio Suportado em Titânia

Do ponto de vista do processo de oxidação seletiva de metanol a DMM, sabe-se que o V_2O_5 suportado em TiO_2 é de particular interesse. Este catalisador apresenta excelentes resultados do ponto de vista da formação de DMM a baixas temperaturas (100-200 °C).

Quando este se encontra suportado em sílica (SiO_2), o produto maioritário dentro desta gama de temperaturas passa a ser o tão famoso FA, que se encontra atualmente bastante bem estudado e desenvolvido [28,40,41].

Wang and Wachs estudaram a reação de oxidação do MeOH a DMM quando o V_2O_5 se encontra suportado em alumina (Al_2O_3), e neste trabalho os autores não foram para além de seletividades de 40% em DMM a 230 °C [42].

Os catalisadores de V_2O_5/TiO_2 são catalisadores de óxido de vanádio bidimensional, onde há uma forte interação entre as espécies de vanádio e a titânia (VT), o suporte, e que são muitas das vezes designados por catalisadores de monocamada [37].

Do ponto de vista do comportamento catalítico para obtenção de DMM, vários autores tem vindo a estudar estes catalisadores, podendo citar-se o recente trabalho desenvolvido por Kaichev V.V. *et. al.*

Neste trabalho, os autores estudaram o processo de oxidação seletiva de metanol sobre este tipo de catalisadores, utilizando para tal, temperaturas entre 70 °C e 150 °C, onde se obteve uma seletividade máxima em DMM de 95% a 70 °C [28].

Com o estudo acima referido, é possível verificar que a utilização deste tipo de catalisadores influencia de forma bastante significativa a temperatura ótima de reação. Assim, quando são utilizadas temperaturas acima de 120 °C, o produto maioritário deixa de ser o DMM e passa a ser o MF, apresentando uma seletividade máxima de 84% para temperaturas entre os 140 °C-150 °C. De notar ainda que dentro desta gama de temperaturas, os autores identificaram sempre a presença de outros produtos de oxidação, nomeadamente o FA, CO_x, e o AF (figura 13) [28].

Neste estudo foi também possível observar que quanto maior a temperatura, maior a conversão de reagente (Figura 14) [28].

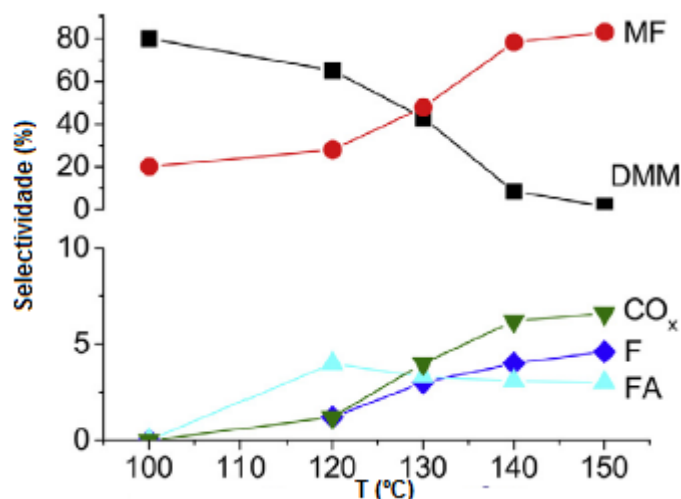


Figura 13- Efeito da Temperatura na seletividade dos catalisadores de V₂O₅/TiO₂, quando conversão de reagente igual a 50,0% (Adaptado de [28]).

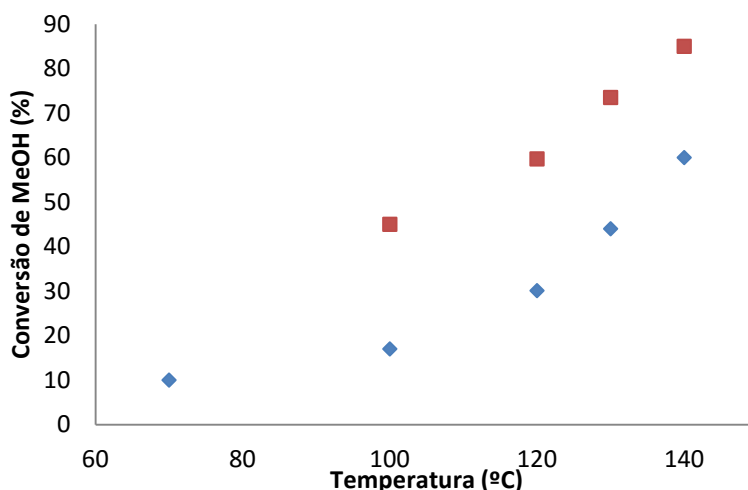


Figura 14- Efeito da temperatura na conversão de reagente. A azul encontram-se os resultados obtidos com 2,50 g de catalisador. A vermelho, encontram-se os resultados obtidos com 7,50 g de catalisador (Adaptado de [28]).

Neste mesmo trabalho, Kaichev V.V. *et. al.*, afirmam ainda que com a utilização exclusiva de TiO_2 , apenas se verifica a conversão de MeOH acima de 300 °C, onde se obtém CO_x como produtos maioritários. Por outro lado, aquando da utilização exclusiva de V_2O_5 , sabe-se que este exibe boa seletividade em DMM pelo facto de apresentar excelentes propriedades bifuncionais. Contudo, do ponto de vista de atividade, este é muito pouco ativo uma vez que permite converter muito pouco reagente. Desta forma, para o processo em questão, a utilização de TiO_2 como suporte de V_2O_5 , é fundamental, uma vez que permite o melhoramento das suas atividades catalíticas [28,39].

Tal como se sabe, a formação de DMM é extremamente sensível à natureza dos locais ativos do catalisador. Assim, neste tipo de catalisador, os locais ativos são atribuídos a elevada dispersão de espécies de vanádio, VO_x , sobre a titânia, TiO_2 [28].

Segundo a bibliografia, o TiO_2 possui uma elevada acidez superficial que se deve essencialmente à presença de ácidos de Bronsted e de Lewis fortes na sua estrutura. Contudo, a sua acidez é fortemente dependente do método de preparação. No que diz respeito ao V_2O_5 , este possui ácidos de Bronsted e de Lewis fracos. Desta forma, é possível afirmar que a acidez catalítica é bastante melhorada quando este óxido se encontra depositado sobre a TiO_2 . Porém, sabe-se ainda que quanto maior for o teor em V_2O_5 , menor a acidez superficial. Por esta razão, estes sistemas catalíticos são considerados por muitos, como um bom exemplo da forte interação existente entre a fase ativa e o suporte [28,30,39,43].

Mais recentemente, tem-se estudado também o comportamento deste mesmo catalisador quando dopado com SO_4^{2-} , uma vez que se pensa evitar a redução das espécies

de vanádio. Segundo alguns estudos, o catalisador dopado com SO_4^{2-} ($\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2\text{-SO}_4^{2-}$) permite obter melhores resultados de seletividade em DMM a baixas temperaturas. Os mesmos sugerem que a adição de SO_4^{2-} permite aumentar substancialmente a acidez do catalisador e a reatividade existente, favorecendo as reações de acetilação. Contudo, e independentemente do catalisador estar ou não dopado, a tendência é sempre a mesma [30,39,40].

Do ponto de vista estrutural, também aqui alguns estudos tem vindo a ser realizados. Estes estudos recaem essencialmente sobre a dispersão superficial e sobre os estados de oxidação e redução das espécies de vanádio suportado em diferentes condições, que obviamente influenciam a performance na seletividade das reações de oxidação.

Segundo alguns autores, as características estruturais destes sistemas, estão fortemente dependente de:

- Método e condições de preparação;
- Estrutura cristalográfica da titânia;
- Estado de oxidação do vanádio;
- Temperatura de calcinação [28,39,43].

Desta forma, o vanádio pode formar diferentes estruturas quando suportado na titânia. Assim:

- **Monovanadato-** Quando o teor em vanádio é inferior a 10% da monocamada, há apenas a existência de uma estrutura monomérica com coordenação tetraédrica;
- **Polivanadato-** Quando o teor em vanádio é superior a 20% da monocamada há a formação de estruturas poliméricas com coordenação octaédrica;
- **Estrutura Cristalina-** Quando o teor em vanádio excede a capacidade da monocamada [29,44].

É de notar ainda que segundo a literatura existente, o aumento de V_2O_5 leva á diminuição da área superficial do suporte. Por outro lado, quando o teor em V_2O_5 é demasiado baixo, existe a dificuldade de identificar espécies cristalinas de vanádio, o que leva a crer que estas se encontram demasiado dispersas. Quando o teor em espécies de vanádio á superfície é excedido, há a formação de cristalites de V_2O_5 que são muito menos ativas que as espécies de vanádio bem dispersas [28,39,40].

Segundo Busca *et. al.*, o mecanismo de oxidação de metanol sobre estes catalisadores ocorre segundo o esquema apresentado na figura 15. O mesmo autor, afirma que as

espécies poliméricas de V_2O_5 prevalecem na monocamada e consistem numa ligação terminal $V=O$ com pelo menos uma ligação $V-O-Ti$ e uma ou duas pontes $V-O-V$ [28].

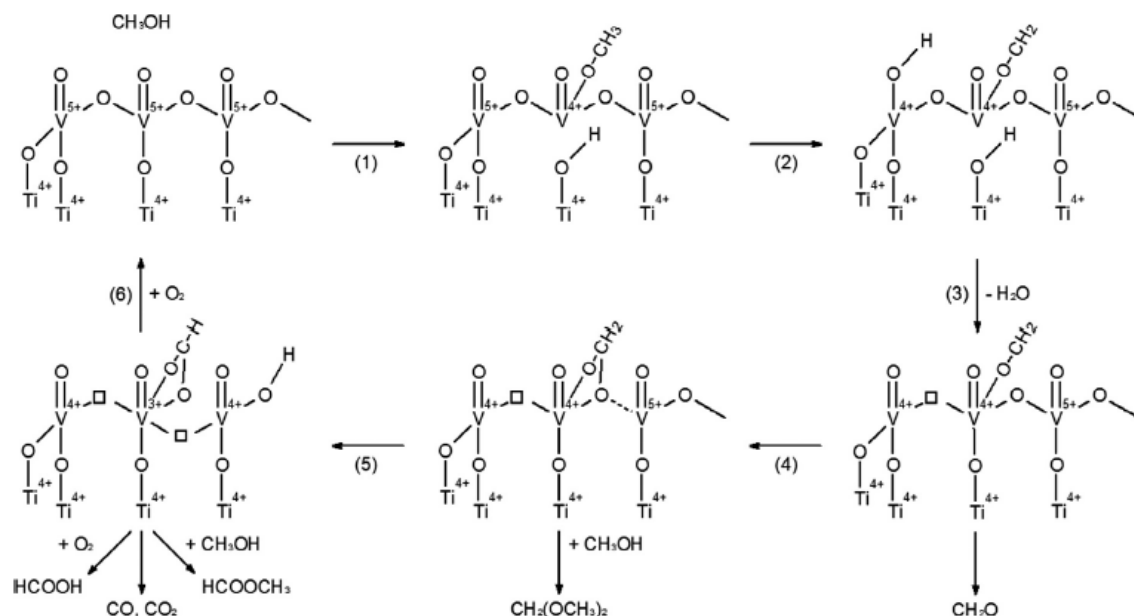


Figura 15- Mecanismo reacional da oxidação de MeOH sobre catalisadores de V_2O_5/TiO_2 . Mecanismo proposto por Busca *et al.* (Adaptado de [28]).

Segundo o mecanismo apresentado por Busca *et. al.*, o metanol adsorve-se por quimissorção, e leva à formação de grupos metóxido (CH_3O^-) à superfície dos cátions V^{5+} através de ligações do tipo covalente. Por outro lado, o hidrogénio “H” reage com o “O” através de ponte de hidrogénio ($V-O-Ti$) de modo a formar o grupo hidroxilo superficial ($Ti-OH$): passo número 1 da figura 15 [28,37].

Segundo alguns autores, a oxidação de metanol na monocamada de V_2O_5/TiO_2 ocorre nos locais redox V^{n+} e segue o mecanismo de Mars-van Krevelen que envolve espécies de oxigénio [28,37].

Catalisadores de Vanádio Suportado em Titânia- Alumina

Tal como temos vindo a fazer referência, a alumina apresenta uma grande aplicabilidade como suporte catalítico, devidas à sua elevada acidez, elevada área superficial e elevada estabilidade térmica.

O vanádio suportado em titânia, tem apresentado bons resultados em termos de seletividade em DMM no processo oxidativo de MeOH. Assim, devido às propriedades da alumina, o suporte TiO_2 - Al_2O_3 tem atraído especial atenção devido à sua versatilidade em termos de aplicabilidade.

Este tipo de suporte catalítico é obtido através da incorporação de TiO_2 em Al_2O_3 . Com este processo, a estrutura inicial da alumina é alterada e são gerados locais ácidos fortes, que se devem especialmente à forte interação existente entre as espécies de Ti –O- Al.

Tipicamente, os catalisadores de $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ e $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$, apresentam bons resultados no processo de oxidação seletiva de MeOH a DMM, porém, a utilização de $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, permite a obtenção de melhores rendimentos neste mesmo produto.

Neste âmbito, podemos referir o trabalho realizado por Wang, T., *et. al.*, onde foi estudada a influência do método de preparação deste tipo de catalisadores, na oxidação seletiva de MeOH. Neste trabalho, os autores estudaram a influência dos vários métodos de preparação deste catalisador e verificaram que o catalisador que melhor atividade exibe é o catalisador de V_2O_5 / TiO_2 - Al_2O_3 preparado pelo método sol-gel. Com este catalisador foi possível obter uma conversão de 48,9% e uma seletividade de 89,9% DMM a 393 K.

Aqui, dependendo do método de preparação utilizado, a estrutura da alumina pode ser alterada com a introdução de Ti na sua estrutura. Assim, dependendo da interação existente entre as espécies de Ti e Al, pode haver a formação de locais acídicos fracos ou fortes, dependendo das ligações Ti-O-Al formadas [45].

II.4.1.2.3- Heteropoliácidos (HPA's)

Os heteropoliácidos (HPA's) são heteropolicompostos que foram descobertos por Berzelius por volta de 1826, quando este sintetizou um heteropolissal [46].

Trata-se de aglomerados aniônicos do tipo metal de transição-oxigênio ($[M_mO_y]^{p-}$), que apresentam diferentes tamanhos moleculares, composições e estruturas [47, 48].

Estes compostos têm como forma geral, a estrutura apresentada em (4), onde M é o metal de transição no seu mais alto estado de oxidação (V, Mo ou W) e X é um heteropoliátomo (Si, B, P, As) [46]:



Consoante a sua composição em M e X, estes heteropolicompostos podem apresentar diferentes estruturas e propriedades.

Atualmente, as estruturas de HPA's mais conhecidas são as chamadas estruturas de Keggin [46,49].

As estruturas de Keggin, descobertas por volta de 1933, podem ser divididas em três partes:

- **Primária:** Constituídas por um polianião que se baseia num tetraedro central (XO_4) e que é rodeado por 12 octaedros (MO_6);
- **Secundária:** Apresentam um arranjo tridimensional entre o polianião e o contra ião. O parâmetro da célula é obtido pelo empacotamento de cada anião, formando uma estrutura cúbica de corpo centrado.
- **Terciária:** Representa a forma como a estrutura secundária se agrupa em partículas sólidas e a forma como esta influência as suas principais propriedades (volume de poros, área superficial e ao tamanho das partículas) [46,51].

Os HPA's com estruturas de Keggin (figura16) têm sido estudados de forma exaustiva ao longo dos últimos anos. Estes compostos possuem ácidos de Bronsted com diferentes forças e propriedades redox, que dependem fortemente da natureza dos protões ou catiões metálicos constituintes do polioxoanião. Por outro lado, sabe-se também que estes compostos podem ser utilizados com ou sem suporte catalítico, dependendo da sua atividade [48,49].

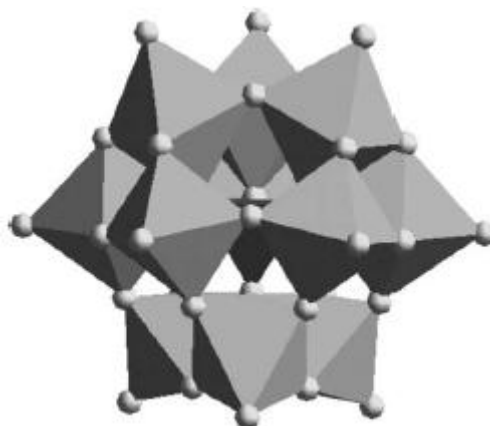


Figura 16- Representação estrutural de um anião do tipo de Keggin $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ (Adaptado de [47]).

Devido a estas propriedades, e ainda pelo facto de possuírem grande estabilidade térmica, estes compostos apresentam grande aplicabilidade em reações catalíticas homogêneas e heterogêneas, onde se pode destacar a reação de oxidação de MeOH [46,47,51,52].

Do ponto de vista catalítico, e uma vez que as propriedades destes compostos podem ser controladas através da substituição de átomos, os HPA têm despertado cada vez mais interesse dos investigadores [48].

Assim, sabendo que a reatividade deste tipo de compostos pode ser diferente consoante a composição dos átomos centrais e a natureza dos catiões de compensação, tem-se estudado a variação da composição nos HPA's com estruturas de Keggin no processo oxidativo de metanol [49,50].

Desta forma, e no âmbito do processo de oxidação seletiva do MeOH a DMM, é de destacar os trabalhos realizados por H. Liu e E. Iglesia [49,50].

Nestes trabalhos, os autores estudaram o processo de obtenção de DMM através da utilização do heteropoliácido $\text{H}_{3+n}\text{PV}_n\text{Mo}_{12-n}\text{O}_{40}$ ($n=0-4$) suportado (ZrO_2 , TiO_2 , SiO_2 , Al_2O_3) e não suportado. Aqui, estudaram também a influência do tipo de suporte no comportamento catalítico, bem como a influência da variação de cada um dos metais constituintes do HPA [49,50].

Segundo estes autores, os HPA's estudados interagem de forma diferente com os diferentes suportes catalíticos. Por vezes, dependendo do tipo de suporte catalítico utilizado, pode haver alteração do tipo de estruturas de Keggin ativas, o que por sua vez influencia as reações de oxidação seletiva de MeOH [49].

H. Liu e E. Iglesia verificaram que quando os HPA'S ($H_3PMo_{12}O_{40}$ e $H_{3+n}PMo_{12-n}V_nO_{40}$) se encontram suportados em SiO_2 , a sua estrutura é decomposta e há uma menor densidade de ácidos de Bronsted. Com este suporte é possível obter boas seletividades em DMM (80-96%) e conversões de MeOH relativamente altas (20-40%) com a utilização de baixas temperaturas (453-513 K) [49,50].

Por outro lado, do ponto de vista de influência do suporte catalítico, os autores verificaram ainda que quando este HPA se encontra depositado sobre outro tipo de suporte, tal como ZrO_2 e TiO_2 , há a existência de uma maior seletividade em MF e uma maior conversão de metanol. No caso da alumina, esta permite a existência de uma maior seletividade em DME, pelo facto de haver degradação da estrutura e assim fases de MoO_x e VO_x menos ativas. Contudo apresenta boas propriedades ácidas (ácidos de Lewis) [49].

Relativamente á composição metálica, os autores observaram ainda que a variação de espécies de Mo e V influencia fortemente as propriedades ácidas e redox das estruturas de Keggin utilizadas. Assim, a substituição de espécies de Mo por espécies de V, permite aumentar a acidez do HPA e por sua vez melhorar a seletividade em DMM [49,50].

As propriedades catalíticas destes compostos dependem fortemente da sua dispersão sobre o suporte. De forma a ser possível obter um catalisador com elevada atividade catalítica, é fundamental a existência adequada de unidades de Keggin sobre a superfície do suporte. Caso contrario, poderá haver aglomeração de espécies e por conseguinte a formação de estruturas cristalinas secundárias com menor atividade catalítica [50].

Segundo Tatibouet, J., a oxidação do metanol com este tipo de compostos, depende do número de prótons por unidade de Keggin e o processo é descrito pelo mecanismo apresentado na figura 17 [52].

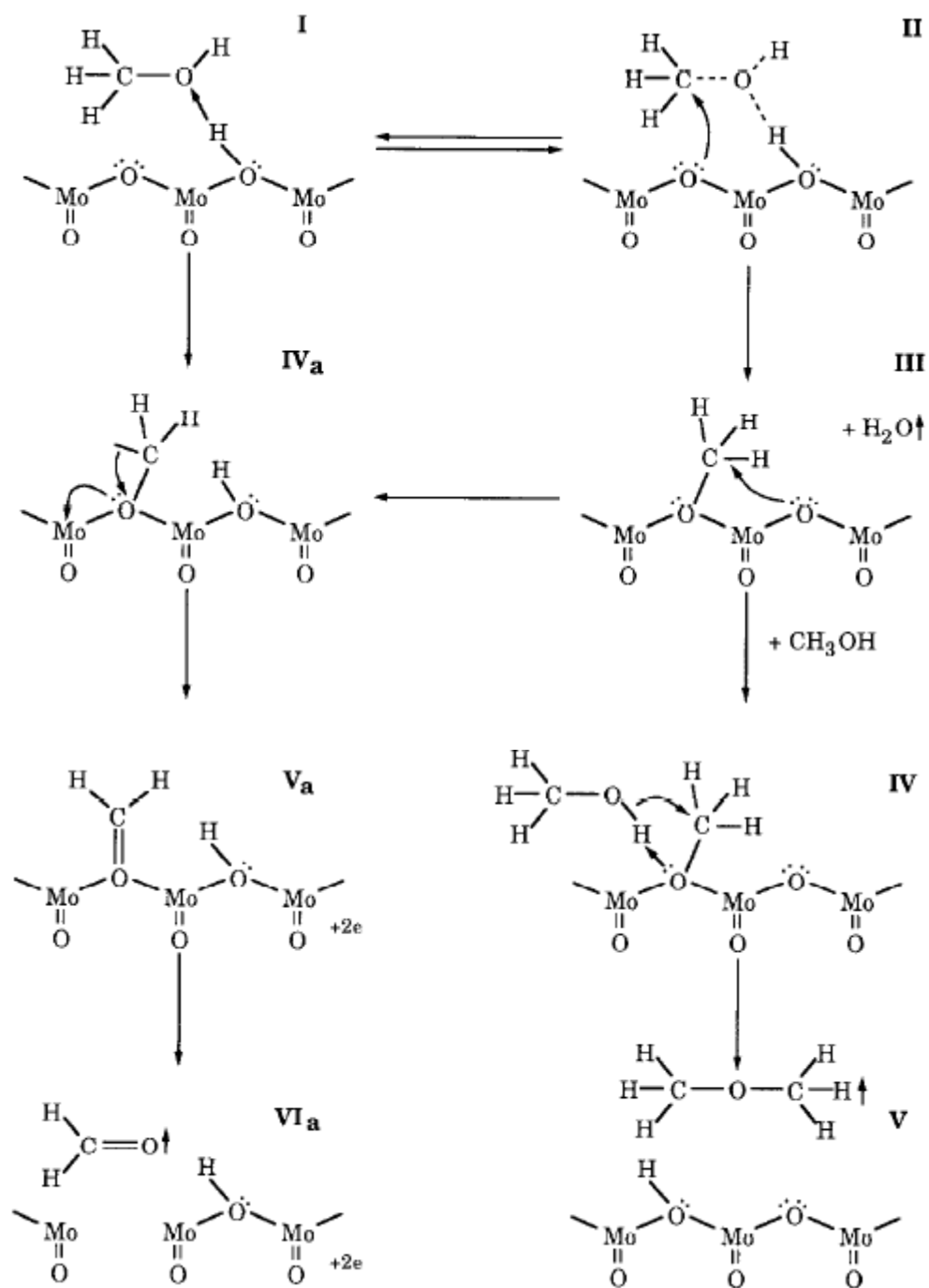


Figura 17- Mecanismo de oxidação de MeOH sobre um HPA com estrutura de Keggin (Adaptado de [52]).

De referir que o mecanismo apresentado para a oxidação de metanol leva a obtenção de FA (VIa) e DME (V) como produtos maioritários.

II.4.1.2.4- Catalisadores de Óxidos de Rénio

Tal como se tem vindo a fazer referência ao longo do texto, a oxidação seletiva de metanol a DMM recorrendo a catálise heterogénea tem vindo a ser alvo de forte investigação ao longo dos últimos anos. Neste âmbito, para além dos catalisadores referidos anteriormente, também os catalisadores com rénio tem sido testados neste processo.

Os catalisadores á base de óxidos de rénio (ReO_x), possuem uma variedade de propriedades ácidas e redox, que mais uma vez, dependem fortemente do método de preparação [53].

Devido às suas excelentes propriedades, estes compostos apresentam uma grande aplicabilidade no âmbito da catálise heterogénia. De entre as suas aplicações, é de destacar a sua aplicabilidade nos seguintes processos:

- *Reforming* de Petróleo;
- Redução Catalítica de NO_x com NH_3 ;
- Hidrodessulfuração de Frações Pesadas de Petróleo;
- Oxidação Metanol [53,54].

Embora se saiba que este tipo de compostos apresentam a limitação de o rénio (Re) poder sublimar quando sujeitos a reações de oxidação seletiva, alguns investigadores têm estudado a sua aplicação na reação de oxidação seletiva de metanol a DMM [53,55].

Segundo Yuan, os catalisadores de ReO_x quando suportados em diferentes tipos de materiais, podem exibir bons resultados de atividade e seletividade em DMM. Assim, à semelhança dos outros catalisadores, sabe-se que o suporte apresenta uma influência bastante significativa na estrutura da fase ativa do catalisador. Contudo, as ligações existentes entre a fase ativa e o suporte ainda não são completamente conhecidas [53,56].

Relativamente ao processo de oxidação seletiva de metanol a DMM, alguns catalisadores com rénio tem vindo a ser estudados, provando assim a existência de capacidades redox e boas propriedades ácidas [53,56].

Dos trabalhos realizados neste âmbito, é de referir os estudos realizados por Yuan Y. e Iwasawa Y., onde foram testados catalisadores de óxido de rénio depositados em vários suportes e catalisadores de SbRe_2O_6 .

Óxidos de Rénio Suportados

No trabalho acima referido, os autores tiveram como foco essencial de estudo, o processo de oxidação seletiva de metanol sobre estes catalisadores suportados e não suportados. Para tal, neste estudo, Yuan Y. e Iwasawa Y. testaram uma serie de suportes para o óxido de rénio com uma temperatura reacional de 513 K. Assim, de entre os suportes utilizados (TiO_2 , V_2O_5 , ZrO_2 , Fe_2O_3 e Al_2O_3), aqueles que permitiram obter melhores seletividades em DMM foram o $\text{Re}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\text{Re}/\text{Y-Fe}_2\text{O}_3$, Re/ZrO_2 , $\text{Re}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Re}/\text{V}_2\text{O}_5$, obtendo-se seletividades entre 88% - 94% e conversões entre 15 - 49% [55,57].

No caso da utilização exclusiva do óxido de rénio (não suportado), Re_2O_3 , este revelou-se bastante seletivo em DMM, obtendo-se uma seletividade de 99% [55,57].

Mais recentemente, Sécordel X., *et. al.*, desenvolveram um trabalho semelhante ao anterior. Contudo, neste trabalho foi utilizada titânia com suporte de Rénio (Re/TiO_2) para a oxidação de metanol, e estudaram essencialmente a influência da temperatura na atividade catalítica e o efeito da quantidade de rénio dispersa no suporte.

Segundo este trabalho, o rénio quando suportado em TiO_2 apresenta boas seletividades em DMM (87,3%). Porém, é de notar que a conversão de metanol é baixa (6,60% a 200 °C). O aumento de temperatura, permite um aumento da conversão de metanol, contudo, verifica-se um decréscimo da seletividade obtida [58].

Do ponto de vista estrutural, este tipo de catalisador á base de óxido de rénio suportado pode ter diferentes configurações. Estes compostos podem ser apresentado sob a forma de mono-, di- ou tri- óxido de rénio, consoante o suporte utilizado. Aqui, os átomos de oxigénio da estrutura de ReO_x , são os principais responsáveis pela produção de DMM. Estes átomos vão sendo renovados, consoante as condições reacionais utilizadas [56,57].

Óxidos de Rénio e Antimónio

Relativamente aos catalisadores de rénio e antimónio (Sb), pouco se sabe relativamente às propriedades catalíticas destes compostos. Os autores estudaram a influência dos vários óxidos de antimónio no processo de oxidação do metanol a DMM, bem como misturas mecânicas destes mesmos óxidos com óxidos de rénio [59].

Tabela 5- Resultados obtidos no trabalho de Yuan, Y., com a utilização de Sb-Re-O (Adaptado de [59]).

Catalisador	Conv. (%)	(CH ₃ O) ₂ CH ₂	Selectividade (%)					
			HCHO	CH ₃ OCH ₃	HCOOCH ₃	HCOOH	CO ₂	CO
SbRe ₂ O ₆ ^b	6.5	92.5	0	6.3	1.2	0	0	0
Sb ₄ Re ₂ O ₁₃ ^b	0	0	0	0	0	0	0	0
SbOReO ₄ · 2H ₂ O ^b	4.7	1.0	0	99.0	0	0	0	0
Re ₂ O ₇ /Sb ₂ O ₃	2.5	7.4	49.8	42.7	0	0	0	0
Re ₂ O ₇ /SiO ₂	25.5	19.1	0	0.9	1.4	31.5	45.2	1.9
Re ₂ O ₇ + Sb ₂ O ₃	1.4	23.6	0	76.4	0	0	0	0
Sb ₂ O ₃	0	0	0	0	0	0	0	0
Sb ₂ O ₄	0	0	0	0	0	0	0	0
Sb ₂ O ₅	1.3	Trace	55.5	26.4	0	0	18.0	0
PMoH-5.75/SiO ₂ ^c	—	~56	~17	~7	~20	0	0	0
2mol%Mo/MCM-41 ^d	0.7	76.2	0	23.8	0	0	0	0
V/TiO ₂ ^e	—	40	60	0	0	0	0	0

Com o estudo dos vários catalisadores, foi possível constatar que de facto, o composto que leva a bons resultados de seletividade em DMM nas condições reacionais utilizadas, é o catalisador SbRe₂O₆, permanecendo com a sua estrutura cristalina inalterada (tabela 5) [59].

Neste estudo, foi também possível observar que quanto maior a temperatura, maior a conversão de reagente e maior a seletividade em DMM. Contudo, isto acontece até um máximo de 92,5% seletividade (6,50% conversão) a 573 K [59,60].

Do ponto de vista estrutural, estes catalisadores são constituídos por camadas de (Re₂O₆)³⁻ que se encontram ligadas com iões de antimónio (figura18) [59].

Segundo os autores, e pelos resultados obtidos, os átomos de oxigénio constituintes da estrutura cristalina do catalisador, são os principais responsáveis pela seletividade e atividade do catalisador na oxidação do metanol a DMM. Aqui, tal como em qualquer outro catalisador, a primeira etapa de oxidação, consiste na formação de espécies metóxido por adsorção dissociativa do metanol [59,60].

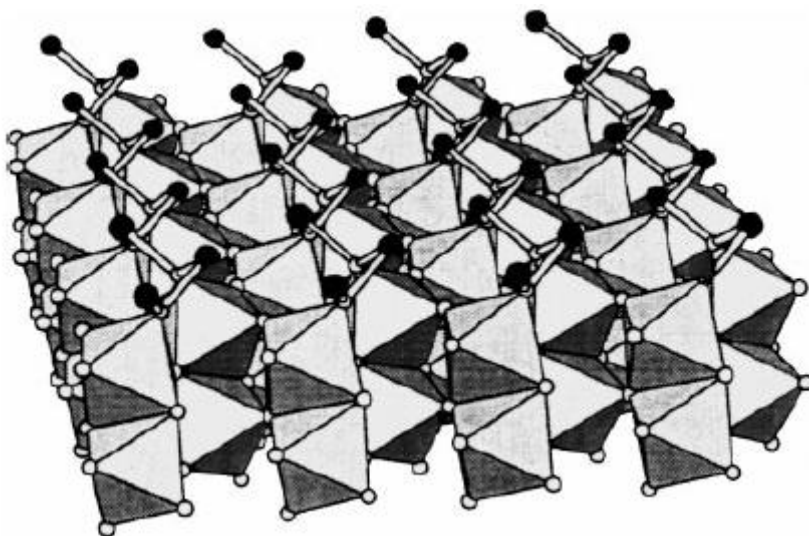


Figura 18- Representação da estrutura de SbRe_2O_6 . Os pontos pretos são característicos dos iões antimônio. Pontos brancos referem-se a iões de oxigénio, (Adaptado de [59]).

II.4.1.2.5- Catalisadores de Óxidos de Ruténio

Para além dos catalisadores heterogêneos referidos anteriormente, também os óxidos de ruténio tem sido alvo de investigação para a obtenção de DMM. Contudo, os estudos deste tipo de catalisadores para o processo em questão, é menos intensivo face aos anteriores.

Os catalisadores de óxidos de ruténio IV (RuO_2), tipicamente são utilizados em reações de oxidação de álcoois de cadeia longa (C^{5+}), a aldeídos e cetonas. Contudo, as suas aplicações estendem-se ao processo de oxidação seletiva de metanol e etanol a baixas temperaturas [61].

No processo de oxidação seletiva de MeOH a DMM com recurso a catalisadores de óxidos de rênio, é de referir os trabalhos realizados por Liu, H., *et. al.* Nestes trabalhos, os autores estudaram essencialmente a utilização de RuO_2 suportado e disperso em diferentes materiais (SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 , SnO_2 e MgO) [61,62].

Liu, H., *et. al.*, verificaram que a utilização exclusiva de RuO_2 , permite obter conversões demasiado baixas de metanol (2,30%). Da mesma forma, com a utilização exclusiva dos suportes catalíticos, não foram observadas conversões de metanol [61].

Os suportes catalíticos apresentam uma grande influência na seletividade desta reação. Assim, consoante os suportes utilizados, podemos obter catalisadores com diferentes estruturas e diferentes comportamentos catalíticos [61,62].

Neste processo, a etapa determinante está associada à rutura C-H que leva à formação de espécies metóxido e posterior formação de FA. Aqui, a rutura C-H deve-se às espécies de oxigénio constituintes de RuO_x , que fazem abstração de hidrogénio (figura 19) [61].

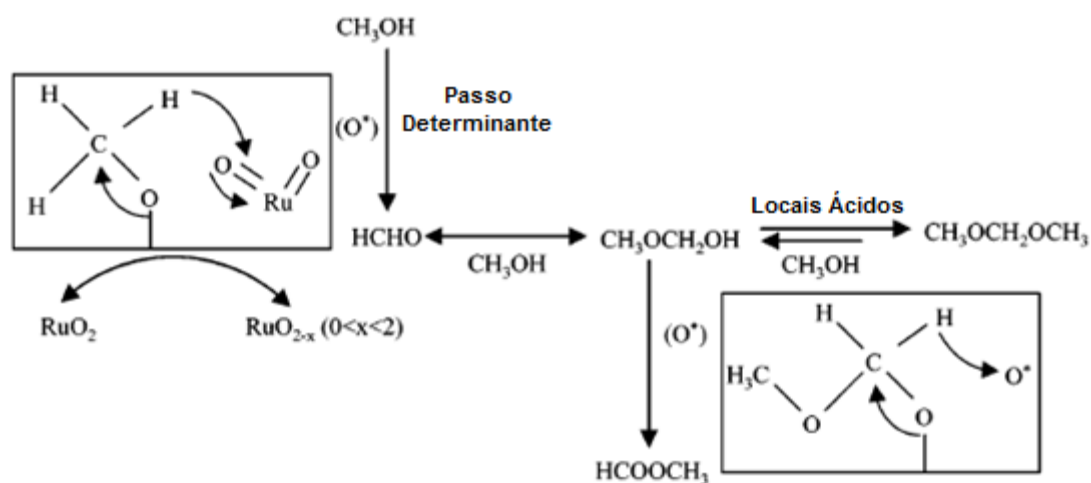


Figura 19- Oxidação de MeOH sobre óxidos de ruténio (Adaptado de [61]).

Do ponto de vista dos resultados catalíticos, os suportes que melhores seletividades apresentaram foram a SiO_2 (56,1%) e a Al_2O_3 (57,4%). Sabendo que tanto a sílica como a alumina, apresentam propriedades ácidas, podemos afirmar que as reações secundárias que envolvem o FA, podem ocorrer á superfície do suporte. Por outro lado, a utilização de SnO_2 , ZrO_2 , TiO_2 , com propriedades de hidrogenação/desidrogenação, permite a obtenção de melhores seletividades em MF [61].

II.5- Dimetil Éter (DME) - Propriedades e Aplicações

O Dimetil Éter (C_2H_6O) á semelhança do DMM é também um composto que pode ser conhecido por um conjunto de nomes. Este composto pode ser designado por Metoximetano (IUPAC), éter dimetílico, entre outros. Contudo, no mundo dos biocombustíveis, este composto é conhecido pelo nome de DME ou bio-DME, consoante a matéria-prima utilizada.

O DME é um éter de cadeia simples que sob condições normais de pressão e temperatura, se apresenta como sendo um gás incolor, com propriedades não tóxicas, não cancerígenas, não mutagénicas e não perigosas do ponto de vista ambiental. Por esta razão, e essencialmente devido às suas propriedades físicas e químicas, este composto, cuja estrutura molecular pode ser visualizada através da figura 20, têm atraído cada vez mais a atenção dos investigadores [63-66].

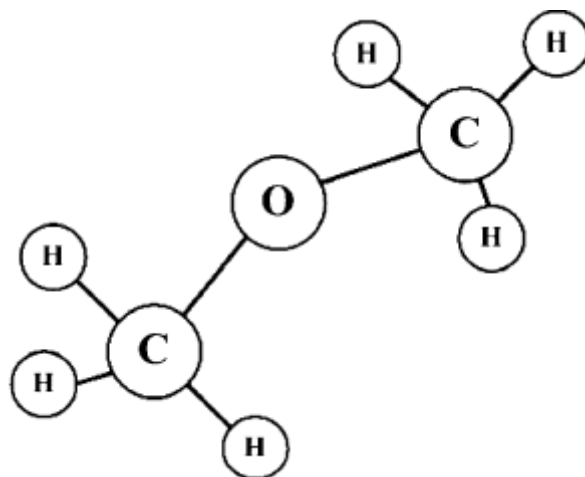


Figura 20- Identificação da Estrutura Molecular do DME (Adaptado de [67]).

De facto, devido às suas excelentes propriedades (tabela 6) e à sua potencialidade em reduzir a poluição ambiental global, o DME têm vindo a ser considerado cada vez mais um composto promissor para a indústria química. Contudo, embora seja um composto que apresenta um vasto leque de aplicações, o seu estudo incide essencialmente e de forma bastante intensiva, para aplicação como combustível alternativo. Isto acontece de forma a ser possível viabilizar a sua inserção na matriz energética mundial, e assim, reduzir a dependência dos combustíveis fósseis [64-66,68].

Atualmente, este composto é utilizado na sua grande maioria como propulsor em aerossóis, em detrimento dos conhecidos e problemáticos CFC's (CloroFluorCarbonos).

Porém, pode ainda ser utilizado como:

- Intermediário reacional (síntese de dimetil sulfato, acetato de metilo e olefinas leves);
- Combustível alternativo [64-66].

Tabela 6-Identificação das propriedades físicas do DME. (Adaptado de [64,67,69]).

	DME	Diesel
Formula Molecular	C ₂ H ₆ O	-
Massa Molecular (g/mol)	46,1	96,0 - 170
Aparência	Gás Incolor	-
Temperatura Ebulição, 1 bar (°C)	-25,05	450-643
Densidade em Liquido (kg/m³)	667	800-840
Temperatura Autoignição (°C)	235	250
Índice de Cetano	>55,0	40,0-50,0
Capacidade Calorifica (kcal/kg)	6,90	10,0
Pressão de Vapor Saturado 20 °C (bar)	5,10	<0,01
Viscosidade a 25 °C (kg/ms)	0,120-0,150	2,00-4,00

Este composto é pensado como sendo uma excelente alternativa ao diesel convencional, uma vez que apresenta um melhor índice de cetano e uma temperatura de ignição relativamente mais baixa. Por outro lado, do ponto de vista ambiental, o DME evita ainda a emissão de poluentes sulfurados e de partículas na atmosfera [64,68].

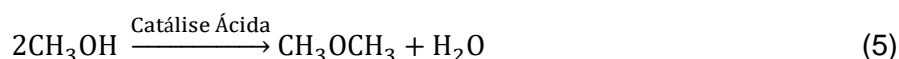
Para além de ser uma excelente alternativa ao óleo diesel, este composto valiosíssimo, apresenta ainda propriedades muito semelhantes ao propano e butano (gases constituintes do GPL). Assim, este pode ainda ser utilizado quando misturado com o GPL convencional [64,68].

De notar ainda que para além da aplicação direta como combustível, o DME pode ainda ser utilizado em células de combustível [64,68].

II.5.1- Tecnologias de Produção de DME

Tal como vimos, o DME é um composto bastante promissor no mundo dos combustíveis. Isto acontece não apenas pelas suas atraentes propriedades físicas e químicas, mas também pelo facto de se tratar de um composto que pode ser obtido a partir de diferentes matérias-primas, consoante o processo de produção utilizado [64,68].

O DME é obtido a partir da reação de desidratação do metanol descrita em (5), na presença de catalisadores com propriedades ácidas (ver figura 7) [68].



Contudo, independentemente deste composto ser obtido a partir de metanol, o seu processo de produção pode ser classificado de duas formas:

- **Método Direto de Produção**: Produzido numa única etapa através utilização de catalisadores bifuncionais;
- **Método Indireto de Produção**: Produzido através da utilização de duas etapas distintas [67].

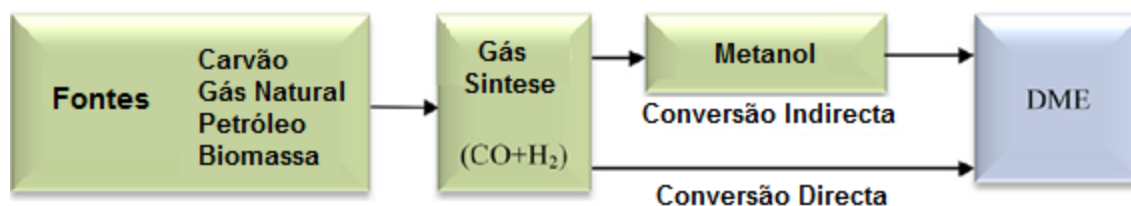


Figura 21- Identificação das possíveis rotas de produção de DME (Adaptado de [64,68]).

Atualmente, o DME é obtido pelo processo de produção indireto (2 etapas). Porém, de forma a melhorar e otimizar a sua produção de forma direta, ou seja, utilizando uma única etapa, vários estudos tem vindo a ser realizados [68,69,70].

II.5.1.1- Método Direto de Produção de DME

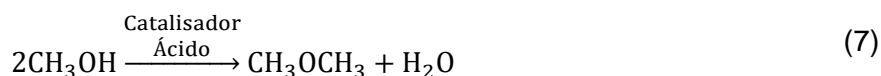
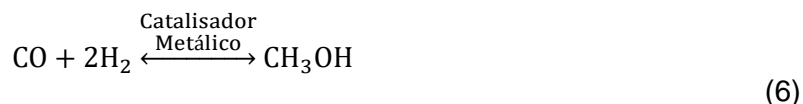
O método de produção direto de DME, é um processo onde se pretende a obtenção deste mesmo composto numa única etapa reacional.

Como se sabe, o DME é obtido a partir da desidratação de MeOH. Porém, este MeOH necessário à obtenção de DME pode ser obtido a partir de uma grande variedade de matérias-primas, após a sua conversão em gás de síntese:

- Biomassa;
- Gás Natural;
- Carvão;
- Resíduos de Óleo;
- Produtos Derivados de Petróleo [69-71].

O método de produção direta de DME ou bio-DME, têm atraído a atenção de alguns investigadores e indústrias, uma vez que se trata de um processo constituído por uma única etapa (Figura 21). Esta atratividade prende-se com o facto de se tratar de um método com menor custo e menor complexidade face ao processo de produção indireto, onde são utilizadas duas etapas distintas [64,68,72].

O método de produção direta de DME pode ser descrito pelas seguintes reações [68]:



Como se sabe, a conversão de gás de síntese a MeOH, requer a utilização de catalisadores com carácter metálico. Por outro lado, a conversão/desidratação de MeOH a DME, é um processo catalítico que requer sempre a utilização de catalisadores com carácter ácido (figura 7). Assim, de modo a converter diretamente o gás de síntese em DME, é necessária a utilização de catalisadores com carácter bifuncional num único reator [68,72].

Tipicamente, neste tipo de processo, cuja configuração se encontra representada na figura 22, os catalisadores com carácter bifuncional são preparados por mistura mecânica de cada um dos catalisadores necessários:

- **Óxidos metálicos-** Conversão de gás de síntese em MeOH (Cu/ Zn, Cu/Zn/Al, Cu/Cr/Fe, Cu/Zn/Ga, Cu/Zn/Cr, Cu/Zn/ Co, etc);
- **Sólidos com características ácidas-** Desidratação de metanol a DME (Y-Al₂O₃, H-ZSM-5, HY, H-MCM-49) [68,72,73].

Aqui, os catalisadores tipicamente utilizados, consistem em misturas de CuO-ZnO-Al₂O₃ (CZA). Com estes catalisadores, a conversão do gás de síntese a metanol depende fortemente da área superficial de cobre existente. Para tal, de forma a assegurar uma dispersão ótima de espécies de cobre e assim garantir a existência de locais ativos, é então utilizado o óxido de zinco. Por outro lado, a presença do sólido Y-Al₂O₃ com características ácidas, têm como principal objetivo promover a desidratação do metanol formado sobre as espécies de cobre [68,73].

De notar ainda que aqui, a alumina ganha vantagem face aos outros compostos acídicos, visto tratar-se de um composto de baixo custo comercial e elevada resistência/estabilidade.

Com este tipo de catalisadores bifuncionais, as condições reacionais normalmente utilizadas localizam-se a temperaturas entre 523 K – 673 K e pressões acima de 10 bar [68,73].

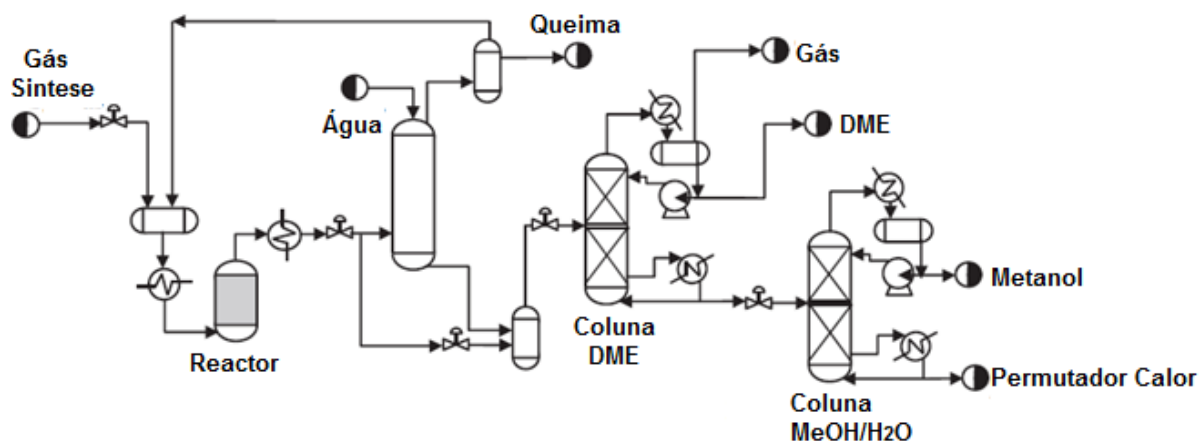


Figura 22- Esquema de produção de DME por via direta (Adaptado de [68]).

II.5.1.2- Método Indireto de Produção de DME:

O método de síntese indireta de DME é o processo atualmente mais utilizado a nível industrial. Trata-se de um processo que é constituído por duas etapas que ocorrem em reatores distintos:

- Conversão de gás de síntese a metanol;
- Conversão de metanol a DME ou bio-DME [64,66,68,69].

Neste método, o MeOH é numa primeira fase formado sobre catalisadores de cobre. Numa segunda fase, é submetido a um processo de desidratação sobre catalisadores sólidos com propriedades ácidas, de forma a obter DME [66,71,74].

Segundo se sabe, os catalisadores sólidos com propriedades ácidas, são catalisadores bimoleculares, que possuem tanto ácidos de Lewis como ácidos de Bronsted [75,76].

Neste caso, a reação de desidratação ocorre em ambos os locais ácidos. Porém, de forma a haver boa seletividade em DME, é necessária a existência de um número adequado de centros ácidos presentes no catalisador [68,77].

Por este facto, a reação de desidratação de metanol a DME, tem vindo a ser fortemente estudada sobre inúmeros catalisadores acídicos. Desses estudos, é possível destacar essencialmente os zeólitos. Segundo a bibliografia, estes compostos tornam-se bastante seletivos para temperaturas acima de 250 °C. Contudo, para a reação em questão, a utilização deste tipo de catalisador juntamente com temperaturas elevadas poderão levar à formação de hidrocarbonetos não desejados e assim causar envenenamento do catalisador utilizado [65,66,68].

Dos estudos realizados, é de destacar aqueles que recaem sobre os seguintes catalisadores:

- | | |
|--|-------------------|
| ➤ Y-Al ₂ O ₃ ; | ➤ H-MOR; |
| ➤ H-ZSM-5; | ➤ HY; |
| ➤ SiO ₂ -Al ₂ O ₃ ; | ➤ MCM; |
| ➤ Resinas de Permuta Iónica; | ➤ H-Beta [68,71]. |

Nos dias de hoje, embora apresente alguns inconvenientes, o processo industrial é realizado recorrendo maioritariamente a catalisadores de Y- Al₂O₃, uma vez que se trata de um catalisador que apresenta grande disponibilidade, resistência mecânica e acima de tudo, é um catalisador de baixo custo [65,66,68,71].

Do ponto de vista industrial, a desidratação de metanol ocorre tipicamente num reator de leito fixo sob temperaturas de 403 K e pressões de aproximadamente 20 bar. Trata-se de um processo que apresenta conversões máximas de metanol de 92,9%. Por este facto, após reação de desidratação, este processo é seguido de duas colunas de destilação de 15 andares de equilíbrio cada, de forma a separar a mistura reacional e obter DME com pureza de 99,5% [66].

A configuração deste tipo de processo encontra-se representada de na figura 23.

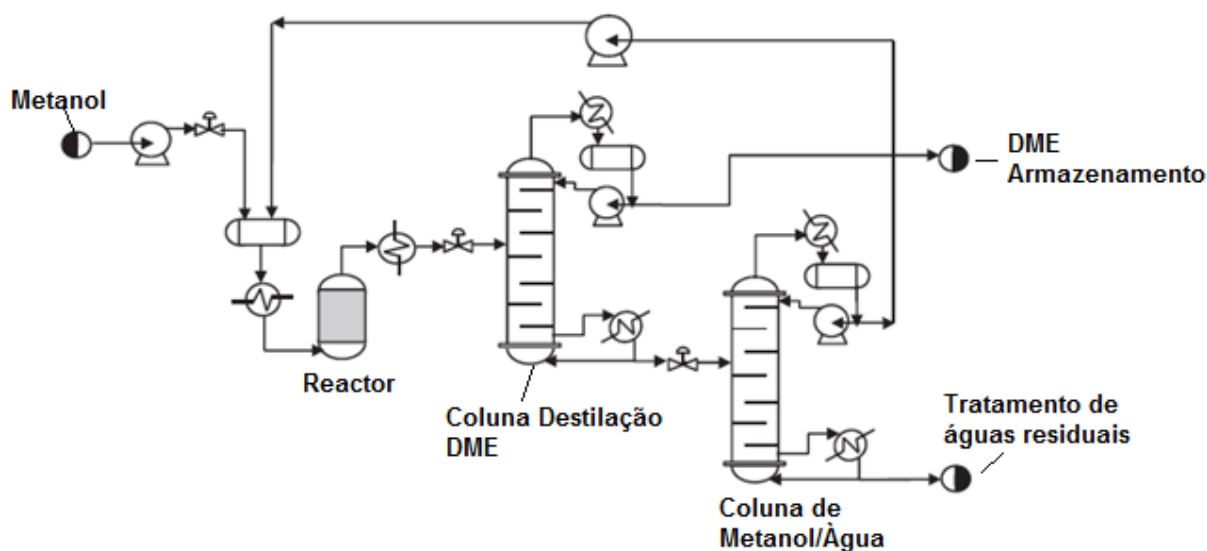


Figura 23- Esquema de produção de DME por via indireta (Adaptado de [68]).

Na configuração processual industrialmente utilizada, as colunas de destilação são utilizadas de forma ser possível separar a mistura reacional, e assim obter cada um dos componentes da mistura:

- DME;
- MeOH não convertido;
- H₂O.

Do ponto de vista catalítico, o γ - Al_2O_3 é o catalisador industrialmente utilizado. Embora apresente boas atividades catalíticas, sabe-se que este catalisador apresenta propriedades hidrofílicas, que contribuem para uma rápida desativação na presença de água (subproduto) [78,79].

Segundo o trabalho realizado por Xu *et. al.*, muitos dos catalisadores zeolíticos utilizados na síntese de DME, desativam rapidamente na presença de água. Isto permite constatar que a água compete com o metanol na adsorção superficial pelos locais ativos.

Desta forma há necessidade de desenvolver sólidos catalíticos com propriedades que sejam resistentes á água [78].

Mais recentemente, a produção indireta de DME tem vindo ainda a ser estudada, de forma a ser possível aplicar um processo de destilação reativa [65,66].

II.5.1.2.1- Destilação Reativa (DR) Aplicada à Síntese de DME

O processo de destilação reativa aplicada a produção de DME, é um processo que tem vindo a atrair cada vez mais a atenção dos investigadores. Neste processo o reator está diretamente combinado com o isolamento contínuo do produto (DME) (figura 24) [65,75].

Comparativamente ao processo convencional, a destilação reativa é um processo que apresenta a vantagem de obter boas performances catalíticas e que acima de tudo, permite reduzir custos de operação e custos de capital [65,68,71,75].

Dos estudos realizados recentemente, sabe-se que este processo permite uma economia anual de cerca de 81,0%, face ao processo convencional. Contudo, é um processo que ainda não se encontra bem dominado devido á sua complexidade [80].

A reação de formação de DME, é um tipo de reação que é controlada no equilíbrio. Assim, esta alternativa permite obter melhores resultados, uma vez que o DME vai sendo removido continuamente.

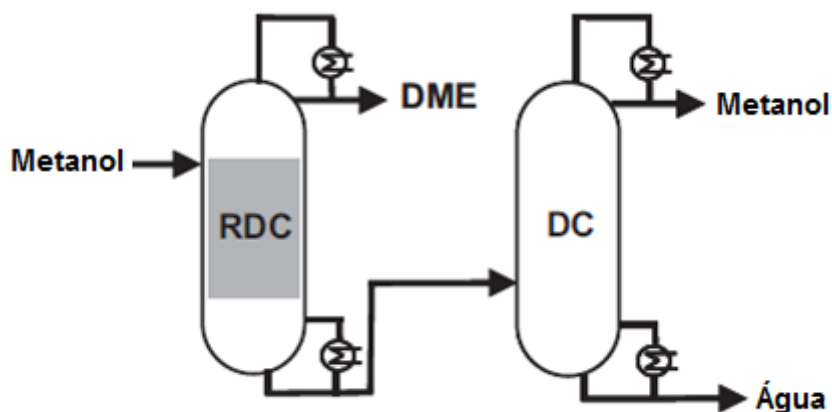


Figura 24- Esquema de produção de DME por destilação reativa (Adaptado de [66]).

Apesar de este se tratar de um tipo de processo que permite a minimização de custos operacionais, é fundamental o seu conhecimento e domínio para que funcione de forma correta [65].

Atualmente, sabe-se que os processos de destilação reativa aplicados à produção de DME, são processos que operam com temperaturas entre os 40-180 °C e pressões dentro da gama 8-12 bar. Contudo, muitos dos catalisadores que tem vindo a ser estudados como possíveis promissores para a desidratação de metanol são do tipo zeolítico, que apresentam boas atividades catalíticas quando utilizadas temperaturas superiores 250 °C. Desta forma, há necessidade de pesquisa de novos compostos, de forma a ser possível aplicar este tipo de processo com temperaturas mais baixas [68].

Recentemente, Lei, Z., *et. al.*, estudaram o processo de destilação reativa para a síntese de DME, no qual utilizaram uma resina de permuta iónica de ácido sulfónico que funcionou como catalisador [65].

As condições ótimas de funcionamento encontram-se registadas na tabela 7.

II.5.1.2.2- Catalisadores Heterogéneos Aplicados ao Método Indireto de Produção

Tal como foi referido, o $\text{Y-Al}_2\text{O}_3$ é o catalisador do tipo heterogéneo utilizado industrialmente para a desidratação de metanol a DME. Contudo, devido ao facto deste catalisador desativar rapidamente quando em contacto com água, muitos outros catalisadores tem vindo a estudados.

Do ponto de vista dos catalisadores heterogéneos, podemos destacar essencialmente os estudos realizados sobre catalisadores à base de alumina, zeólitos e resinas de permuta iónica. De forma detalhada, é possível consultar a tabela 7, onde se encontram os mais recentes estudos com este tipo de catalisadores ácidos aplicados ao método indireto de produção de DMM.

Tabela 7- Catalisadores testados no processo de síntese indireta de DME, bem como as condições ótimas e resultados (Adaptado de [68]).

Método Indireto de Produção						
Reatores de Leito Fixo						
Cat. Ácidos	Temperatura (°C)	Pressão (bar)	Sel. DME (%)	Conv. MeOH (%)	Observações	Ref.
Y- Al₂O₃	260	18,5	-	-	-	[81]
Y- Al₂O₃ meso	300	1,00	99,0	86,0	Estudo da influência do caudal de alimentação (5-45 mL/min)	[82]
Y-Al₂O₃/SiO₂	300	1,00	~ 100	85,0	Melhor teor em SiO ₂ é de 6% em massa	[83]
Y- Al₂O₃ Nanocristalino	300	1,00	99,9	82,7	-	[76]
AlPO₄	150-300	1,00	99,0	82,0	Catalisador não desativa na presença de água	[84]
ZSM-5	180-320	1,10	-	-	Estudo da influência do tipo de poro.	[85]
Nano	225	1,10	100	44,0		
Meso	225	1,10	100	40,0		
Con	180	1,10	100	10,9		
Y- Al₂O₃/H-ZSM-5	280	5,00	100	90,0	Alimentação constituída por MeOH e N ₂ (70%+30%)	[86]
CuO-ZnO-Al₂O₃	268	80,0	93,6	54,2	Conversão de CO a DME de forma indireta	[87]

Tabela 8- Catalisadores testados no processo de síntese indireta de DME, bem como as condições ótimas e resultados obtidos em processo de destilação reativa (Adaptado de [68]).

Método Indireto de Produção						
Destilação Reativa						
Cat. Ácidos	Temperatura (°C)	Pressão (bar)	Sel. DME (%)	Conv. MeOH (%)	Observações	Ref.
γ-Al₂O₃; HY	110-135	9,00	0	0	Não foi detetada qualquer conversão de MeOH	[75]
H-ZSM-5	150	9,00		5,00		[75]
HM	150	9,00		18,0		[75]
Amberlyst 70	150	9,00		34,0		[75]
Amberlyst 15	110	9,00		12,0		[75]
Amberlyst 35	110	9,00		16,0		[75]
Amberlyst 36	110	9,00		16,2		[75]
Amberlyst 36	110	9,00		9,00		[75]

Capítulo III- Trabalho Experimental

III.1- Preparação de Catalisadores

Para fazer o estudo da atividade catalítica dos diferentes catalisadores no processo de oxidação seletiva de metanol, foi necessário sintetizá-los previamente.

Da bibliografia, sabe-se que existem diversos métodos de preparação de catalisadores. Assim, consoante o método utilizado, o catalisador adquire diferentes propriedades que podem ser mais ou menos benéficas, consoante o processo a que se destina.

Neste trabalho, o objetivo consistia em preparar diferentes catalisadores e posteriormente estudar as suas propriedades ácidas e redox no processo de desidratação/oxidação de metanol, para a obtenção de DME e DMM.

Tal como se pode constatar através da revisão bibliográfica, existe um grande número de compostos sólidos com boas propriedades catalíticas, que podem ser aplicados no processo catalítico em questão, dependendo dos produtos pretendidos.

III.1.1- Catalisadores de Molibdénio e Ferro

Tal como se verificou através da bibliografia consultada, existem vários métodos de preparação de molibdatos de ferro. No presente caso, os catalisadores de MoFeO (Mo/Fe) com diferentes razões atómicas, foram preparados pelo método de impregnação. Neste método, o material de suporte utilizado foi colocado sobre uma solução que continha os precursores de molibdénio e ferro isolados devido à presença de ácido cítrico para que estes se depositassem sobre a sua superfície.

Neste trabalho, os molibdatos de ferro foram preparados com diferentes razões atómicas de Mo/Fe e com diferentes percentagens de material de suporte, sílica (Sipernat 22). Estas preparações foram realizadas, de forma a ser possível perceber a influência de cada um dos metais na reação de oxidação de metanol, bem como a influência da quantidade de material de suporte utilizado.

Aqui, para além do suporte e dos precursores utilizados, foi necessário também recorrer a um agente quelante (ácido cítrico- Panreac), de forma a ser possível isolar cada um dos iões pretendidos. Como precursor do molibdénio foi utilizado o heptamolibdato de amónio

(HMA) (Merck, >99,0%). No caso do ferro, utilizou-se como precursor o nitrato de ferro (III) (Acros Organics, <99,0%).

De forma mais detalhada, os catalisadores foram preparados de acordo com o seguinte procedimento:

1. Inicialmente mediu-se 200 mL de água destilada para um copo de precipitação e colocou-se a aquecer sob agitação numa placa de aquecimento;
2. Durante o aquecimento da água, pesou-se o heptamolibdato de amónio, o nitrato de ferro (III), o ácido cítrico e a sílica, tudo em copos diferentes (consultar tabela A.1 em anexo com as massas pesadas em cada um dos catalisadores);
3. Quando a água se encontrava em ebulição, adicionou-se o ácido cítrico e esperou-se até se verificar a sua total dissolução;
4. Depois de dissolvido o ácido cítrico, adicionou-se o nitrato de ferro previamente dissolvido em cerca de 20 mL de água destilada;
5. Seguidamente, adicionou-se à mistura o HMA pesado anteriormente, e esperou-se até haver dissolução completa;
6. Após a completa dissolução do HMA, pulverizou-se a sílica/suporte previamente pesado sobre a mistura.
7. Levou-se à completa evaporação da mistura.

Após a evaporação completa da solução, o copo foi identificado e colocado numa estufa a 120 °C durante toda a noite, de forma a secar por completo o catalisador. Após a sua secagem e de forma a poder ser utilizado, este catalisador teve ainda de ser submetido a uma calcinação, de forma a eliminar todos os outros iões ainda existentes.

A calcinação destes catalisadores foi realizada numa mufla a 430 °C durante 5h.

III.1.2- Catalisadores de Montmorillonite KSF

Tal como tem vindo a ser referido, a obtenção de DME é conseguida quando se utilizam catalisadores com propriedades ácidas (ver figura 7). Da bibliografia, sabe-se que a obtenção deste produto recorrendo a catalisadores ácidos do tipo heterogéneo é estudada intensivamente. Contudo, não foram encontrados registos da aplicação de Montmorillonite KSF para este processo catalítico.

A Montmorillonite, é uma argila natural que possui propriedades ácidas, e como tal, é por isso um composto que possui atividade catalítica para reações que sejam catalisadas através de ácidos (muito utilizada em reações de síntese orgânica) [88].

Esta argila natural, possui uma estrutura constituída por uma camada octaédrica compreendida entre duas camadas tetraédricas (figura 25). Tipicamente, neste tipo de compostos, as estruturas tetraédricas possuem o Si^{4+} como átomo central e são substituídas por átomos de Al^{3+} . Por outro lado, as estruturas octaédricas possuem alumínio como átomo central e são parcialmente substituídas por átomos de Fe^{3+} e Mg^{3+} [89,90].

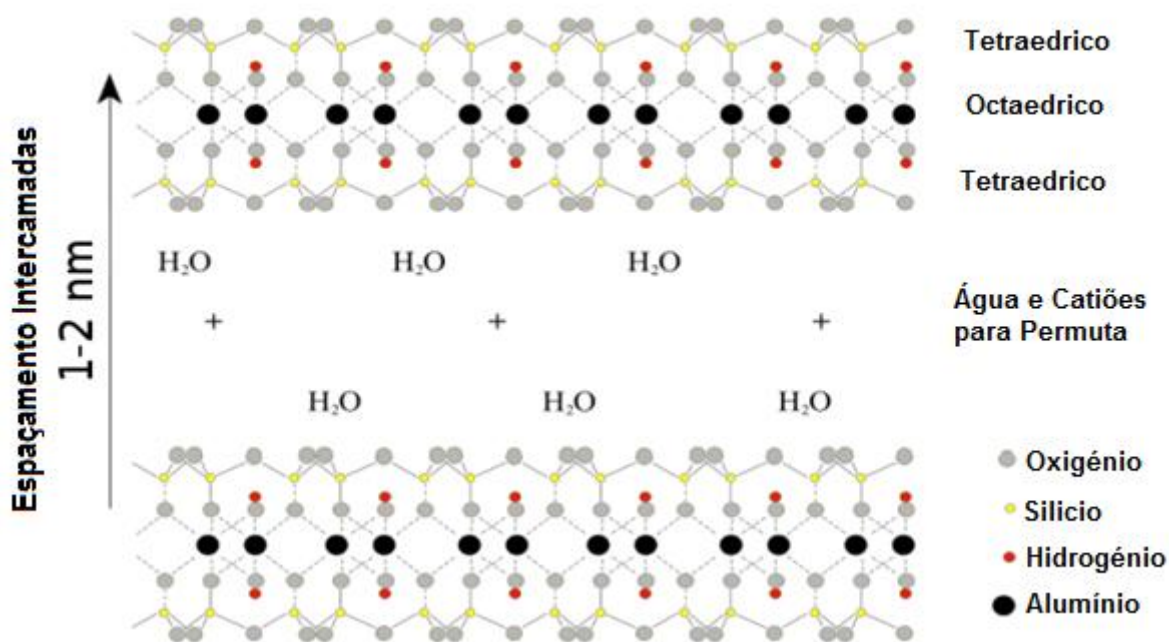


Figura 25- Estrutura da Montmorillonite (Adaptado de [90]).

Segundo a bibliografia, estes compostos possuem ácidos de Bronsted e de Lewis, que se devem fundamentalmente à existência de espécies de alumínio e/ou ferro na sua estrutura. Embora estes compostos apresentem boas propriedades ácidas, muitas das vezes pode haver necessidade de alterar a sua estrutura por meio de tratamentos acídicos, de forma a obter compostos com propriedades ácidas mais acentuadas [88].

Os tratamentos acídicos, são realizados recorrendo a ácidos minerais e permitem aumentar a acidez superficial do composto. Este tipo de tratamento, consiste em lixiviar iões de Al^{3+} existente na estrutura central octaédrica e substituí-lo por iões H^+ . Assim, o tratamento ácido destes compostos, permite dotar a montmorillonite de uma maior área superficial e confere-lhe ainda mesoporosidade. Consoante o tratamento e o ácido mineral utilizado, estes compostos podem adquirir mais acidez relativamente a sua forma original [91,92].

Tendo isto em conta, e sabendo quais as propriedades catalíticas necessárias à obtenção de DME, recorreu-se à Montmorillonite KSF. Este catalisador foi ainda sujeito a vários tratamentos acídicos com diferentes ácidos minerais e diferentes condições, de forma a estudar a sua influência na remoção do Alumínio existente na rede.

Aqui, os diferentes catalisadores de montmorillonite KSF foram preparados pelo método semelhante ao apresentado em [92]. Neste método, as amostras de montmorillonite que se pretendia tratar, foram postas em contacto com uma solução do respetivo ácido de tratamento a uma dada temperatura e durante um determinado período de tempo, para que fosse possível haver a remoção dos iões Al^{3+} .

Desta forma, os catalisadores foram preparados de acordo com o seguinte procedimento:

1. Inicialmente, mediu-se cerca de 200 mL de água destilada para um copo de precipitação;
2. Mediu-se o volume de ácido necessário ao tratamento (tabela A.2 em anexo) e colocou-se dentro do mesmo copo de precipitação onde já se encontrava a água destilada;
3. Pesou-se 10 g de Montmorillonite KSF e juntou-se ao copo onde já se encontrava a solução de ácido;
4. Colocou-se a mistura em agitação e selecionou-se a temperatura pretendida (tabela A.2 em anexo) de forma a dar início ao tratamento;
5. Após o tempo de tratamento pretendido (tabela A.2 em anexo), a solução foi filtrada de imediato. Enxaguou-se com água destilada;

Após este procedimento, o copo foi identificado e colocado numa estufa a cerca de 150 °C durante toda a noite, de forma a secar por completo o catalisador. Após secagem e com o objetivo de poder vir a ser utilizado no processo catalítico em questão, este catalisador teve ainda de ser submetido a uma calcinação, de forma a eliminar todos os outros iões ainda existentes.

A calcinação destes catalisadores foi realizada numa mufla a 430°C durante 5h.

III.2- Caracterização de Catalisadores

A caracterização físico-química de catalisadores do tipo heterogéneo é fundamental para a compreensão e explicação de muitas das suas principais propriedades catalíticas, tais como atividade, seletividade, estabilidade e resistência mecânica [63].

Os catalisadores do tipo heterogéneo são essencialmente constituídos por um conjunto de cavidades que se caracterizam, consoante o seu tamanho em microporosidade e macroporosidade. Assim, a caracterização textural de um catalisador deste tipo é fundamental para a compreensão do comportamento cinético do catalisador. Do ponto de vista dos catalisadores suportados, é ainda importante caracterizar a fase ativa, ou seja, determinar a sua área específica e distribuição do tamanho das partículas [63]

Desta forma, com vista a estabelecer uma relação entre o comportamento catalítico de cada um dos catalisadores e as suas propriedades, procedeu-se então à sua caracterização.

III.2.1- Área Superficial Específica pelo Método de B.E.T.

Tal como se sabe, a catálise heterogénea é um fenómeno catalítico de superfície. Desta forma, o conhecimento da área superficial específica e a distribuição dos poros de um dado catalisador é de extrema importância na atividade catalítica do mesmo [93].

O método de B.E.T. (Brunauer- Emmett- Teller), é um método que permite determinar a área superficial específica de um catalisador através da adsorção de N₂ (Azoto) a 77K. Este método consiste em obter a capacidade de adsorção da monocamada, n_m^a , a partir da isotérmica de adsorção física, determinada experimentalmente [93].

Neste trabalho, a área superficial específica não foi determinada pelo facto de não haver equipamento disponível para esta técnica de caracterização. Porém, seria um ótimo parâmetro de análise.

III.2.2- Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)

A espectroscopia de infravermelho (IV) é uma técnica de análise bastante poderosa, que pode ser aplicada a compostos gasosos, líquidos ou sólidos. Esta técnica permite a identificação de compostos químicos e possibilita ainda a caracterização de superfícies do ponto de vista da sua acidez [93,94].

Tal como se sabe, o conhecimento do tipo de centros ácidos de um catalisador é fundamental para interpretar a sua atividade e seletividade, de modo a que seja possível relacionar as suas propriedades catalíticas com as suas propriedades ácidas [93].

Existem dois tipos de centros ácidos, os centros de Bronsted que são os principais responsáveis pelas transformações mais complexas, e os centros de Lewis que aparentemente não apresentam atividade catalítica quando se encontram isolados. Porém, quando os centros de Lewis se associam aos centros de Bronsted, a força ácida e a atividade do catalisador parecem aumentar substancialmente. Assim, a técnica de IV tem-se revelado de grande importância na obtenção de informações relativamente á acidez do catalisador [93].

Contudo, é de notar que por vezes quando se utilizam amostras de baixa transmitância, a técnica de infravermelho convencional apresenta alguns inconvenientes. Para tal, recorre-se então à espectroscopia de FTIR (*Fourier Transform Infrared*) [93].

FTIR consiste numa técnica de análise de infravermelho com transformadas de Fourier que apresenta vantagens significativas sobre o sistema tradicional dispersivo, nomeadamente o aumento da relação sinal-ruído, a capacidade de registar espectros de absorção de baixa energia e portanto, bandas de absorção de fraca intensidade [95].

Para caracterizar os catalisadores utilizados por espectroscopia de infravermelho, recorreu-se a espectrofotómetro de infravermelho (BOMEN FTLA200-100), no qual se utilizou uma pequena quantidade de catalisador. Os espectros foram registados dentro da gama de comprimento de onda registada pelo equipamento.

III.2.4- Difração de Raio- X (DRX)

A difração de raio- X (DRX) é uma técnica de caracterização que permite determinar diferentes parâmetros de um determinado composto. Esta técnica permite determinar a composição de uma fase, a sua estrutura cristalina, o tamanho médio das cristalites de amostras nanocristalinas, o parâmetro da célula unitária da rede e a textura.

Os parâmetros acima mencionados são de grande importância na avaliação de desempenho catalítico dos compostos utilizados. Para tal, os catalisadores estudados foram caracterizados por DRX antes e após reação, de forma a ser possível perceber as alterações existentes no catalisador.

De forma a poder aplicar esta técnica de caracterização, foi necessário colocar uma pequena quantidade de catalisador numa placa específica para DRX. Os difractogramas foram obtidos através de um difractómetro de raios- X, Burke D8 advance com radiação CuK α a 40 kV e 40 mA. De forma a obter o tamanho dos cristallitos e identificar as respetivas fases cristalinas, os padrões obtidos foram comparados com os arquivos JCPDS padrão [96].

III.3- Estudos de Atividade Catalítica

III.3.1- Descrição da Instalação

Para a realização dos ensaios catalíticos, foi necessário efetuar a montagem de uma instalação convencional que permitisse o estudo da reação pretendida em regime contínuo e em fase gasosa.

A instalação montada para o estudo, pode ser dividida em três zonas distintas:

- Zona de Alimentação;
- Zona Reacional;
- Zona de Análise do Efluente Reacional.

Neste processo reacional, a alimentação do reator era constituída por metanol (CARLO ERBA, 99,9%) e por ar reconstituído existente na rede. Estes reagentes, quando expostos à temperatura e pressão ambiente, encontram-se em diferentes estados físicos (líquido e gasoso respetivamente).

Na instalação montada, o metanol que se encontrava no estado líquido era introduzido na zona de alimentação reacional através do recurso a uma bomba que foi previamente calibrada (calibração em anexo, figura A.1). Por outro lado, o oxigénio necessário á ocorrência da reação, era proveniente do ar reconstituído existente na rede. Este era introduzido na zona de alimentação através da utilização de um compressor e de um controlador de caudal de gás que foi também previamente calibrado com recurso a um fluxímetro de bolha de sabão (calibração em anexo, figura A.2)

Os reagentes eram introduzidos e misturados na zona de alimentação reacional, imediatamente antes de entrar no reator (pirex) e antes de ocorrer a sua vaporização.

A zona de alimentação era constituída por uma união em “T” em aço inox. Numa das entradas deste “T” (180° com eixo do reator) foi colocado um septo de borracha, no qual se espetou a agulha de injeção de metanol. Na restante posição (90° face á entrada de metanol) colocou-se uma tubagem de alimentação de ar, que era proveniente do controlador de caudal.

De notar ainda que o conhecimento dos respetivos caudais foi fundamental, de forma a ser possível determinar as composições de alimentação.

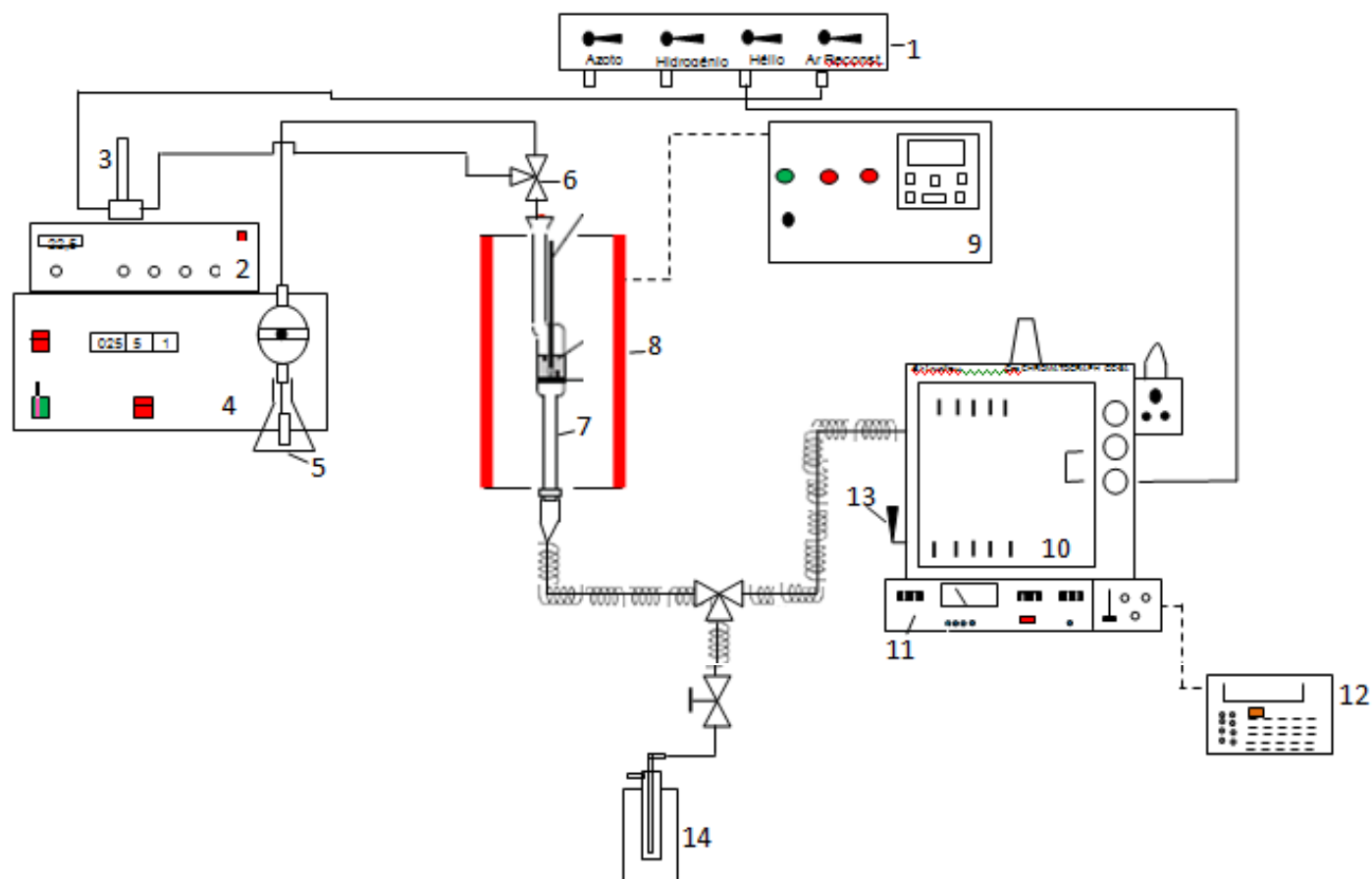
Após mistura dos reagentes, estes eram arrastados de imediato para a zona reacional, onde eram expostos ao catalisador utilizado a uma dada temperatura reacional.

A zona reacional, era constituída por um reator com leito catalítico fixo, que se encontrava dentro de um forno do tipo vertical. De forma a estudar a influência das diferentes temperaturas de reação, o forno foi aquecido lentamente, efetuado incrementos de temperatura de 15-20 °C.

Após passagem dos reagentes pelo leito catalítico existente, o efluente reacional era encaminhado através de uma linha em aço-inox até a zona de amostragem. Devido ao facto de alguns dos produtos reacionais apresentarem pontos de ebulição relativamente elevados, esta linha encontrava-se devidamente aquecida através de uma fita de aquecimento com regulador de potência e estava isolada com papel de alumínio, de modo a evitar a condensação de produtos.

A zona de análise do efluente reacional, era constituída por uma válvula manual e por um equipamento de análise em fase gasosa- Cromatografo Gasoso (GC- *Gas Chromatograph*).

A análise cromatográfica era realizada a temperatura constante de 170 °C, e utilizando hélio como gás de arraste.



1- Válvulas Controladoras de Gás (He; Ar); 2- Regulador de Caudal de Ar Reconstituído; 3- Controlador de Ar; 4- Bomba doseadora de MeOH; 5- Reservatório de MeOH; 6- Mistura e admissão de Ar reconstituído e MeOH; 7- Reator Montado no Interior do Forno; 8- Forno; 9- Controlador de Temperatura do Forno; 10- Cromatografo Gasoso (GC); 11- Controlador de Temperatura do GC; 12- Integrador; 13- Válvula de Injeção ao GC; 14- Condensador;

Figura 26- Esquema da instalação utilizada no processo catalítico realizado.

III.3.2- Identificação de Condições Operatórias Utilizadas

Os ensaios catalíticos foram sempre realizados em regime contínuo na instalação descrita em III.3.1 e esquematizada na figura 26.

Embora as condições reacionais tenham variado, os ensaios catalíticos foram sempre realizados nas seguintes condições:

- Temperatura Reacional: 200 °C- 400 °C;
- Tempo de Contacto: utilização de 0,63 mol.g⁻¹.h⁻¹;
- Diluição de Catalisador: cerca de 7:1 (massa inerte: massa catalisador).

Com estas condições, seguindo a técnica descrita em III.3.3 e dependendo do catalisador utilizado no teste catalítico, neste processo não foram detetados produtos para além do FA, H₂O, DME, MF, DMM, CO, onde obviamente a sua distribuição depende das condições e do catalisador utilizado.

III.3.3- Técnica Operatória

Para o estudo da atividade catalítica dos catalisadores previamente preparados, foi necessário recorrer á instalação descrita anteriormente em III.3.1.

Inicialmente, começava-se por pesar a massa de catalisador (0,25 g) pretendido e a massa de inerte necessária (1,85 g). Aqui, utilizou-se sempre areia de quartzo como inerte, que tinha a finalidade de evitar gradientes térmicos no interior do reator e para tal, utilizou-se uma razão inerte/catalisador de aproximadamente 7. Após pesagem da massa de catalisador e massa de inerte, esta mistura era introduzida no interior do reator.

Do ponto de vista dos ensaios catalíticos, estes eram iniciados com a montagem do reator no interior do forno de aquecimento. Após a sua montagem dentro do forno, eram seguidamente acopladas as zonas de alimentação e análise de efluente reacional que se encontram descritas em III.3.1.

Após a montagem completa da instalação, dava-se início ao aquecimento do reator sob fluxo de ar (29,2 dm³/h) até temperatura inicial de reação. Quando o reator se encontrava a uma temperatura próxima da temperatura de reação, iniciava-se então a admissão de metanol no sistema (6,41mL/h). Contudo, uma vez que se trata de uma reação

extremamente exotérmica, a primeira amostragem de efluente reacional era feita após 10 minutos, de forma a deixar a temperatura do sistema estabilizar.

De forma a estudar a influência da temperatura de reação, o forno foi aquecido lentamente, efetuando incrementos de temperatura de 15-20°C (até 400°C). Após cada incremento de temperatura, deixou-se o sistema reacional estabilizar, e seguidamente realizaram-se análises para essa mesma temperatura até se atingir o estado estacionário.

As análises de efluente reacional foram realizadas com intervalos de tempo de aproximadamente 8 minutos.

Aqui, o mesmo leito catalítico foi utilizado em vários ensaios de temperatura. Os ensaios realizados ao longo do trabalho foram realizados pela seguinte ordem:

- Ensaios de Temperatura Crescente;
- Ensaios de Aumento do Teor em MeOH.

III.3.4- Análise do Efluente Reacional

A análise cromatográfica dos compostos efluentes do reator, foi realizada recorrendo a um cromatografo gasoso da marca SHIMADZU GC-8A equipado com um integrador da marca SHIMADZU C-R6A. O forno constituinte do cromatografo gasoso encontrava-se ainda equipado com uma válvula de amostragem, que permitia a injeção de amostras na coluna de trabalho sem condensação de produtos.

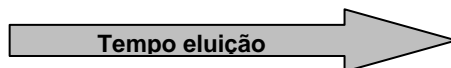
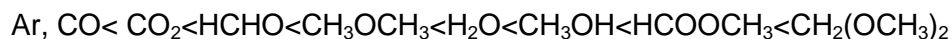
De forma a ser possível a separação dos diferentes componentes da mistura reacional, este equipamento de análise teve de ser devidamente preparado com as respetivas colunas de separação cromatográfica.

As análises cromatográficas foram realizadas nas seguintes condições:

Coluna de Separação Cromatográfica:

- | | |
|---------------------------------|--|
| ➤ Porapak N; | ➤ Temperatura do Detetor TCD: 170 °C; |
| ➤ 2 m Comprimento; | ➤ Gás Eluente: Hélio (He); |
| ➤ Granulometria 80-100 mesh; | ➤ Intensidade de Corrente do Detetor TCD: 140 mA |
| ➤ Temperatura de Forno: 170 °C; | |

Com estas características do sistema de análise cromatográfica, os compostos constituintes da mistura reacional eram separados de acordo com a seguinte ordem:



Como exemplo da separação tipicamente obtida, na figura 27 são apresentados dois cromatogramas típicos obtidos durante a análise do efluente reacional.

Num dado cromatograma, cada pico/ banda corresponde a um determinado composto. Assim, de forma a identificar cada um dos componentes existentes na mistura reacional, foi feita previamente a injeção direta de cada componente isolado no septo cromatográfico, de onde se verificou que o tempo de retenção de cada um dos compostos seguia a ordem apresentada acima.

Após o conhecimento dos tempos de eluição correspondentes a cada um dos componentes da mistura, e das áreas de cada um dos picos característicos, procedeu-se então à determinação das respetivas conversões de metanol e posteriores seletividades em cada um dos produtos existentes na mistura. De referir que estas concentrações foram calculadas com base em fatores de resposta relativos. (tabela A.3, em anexo)

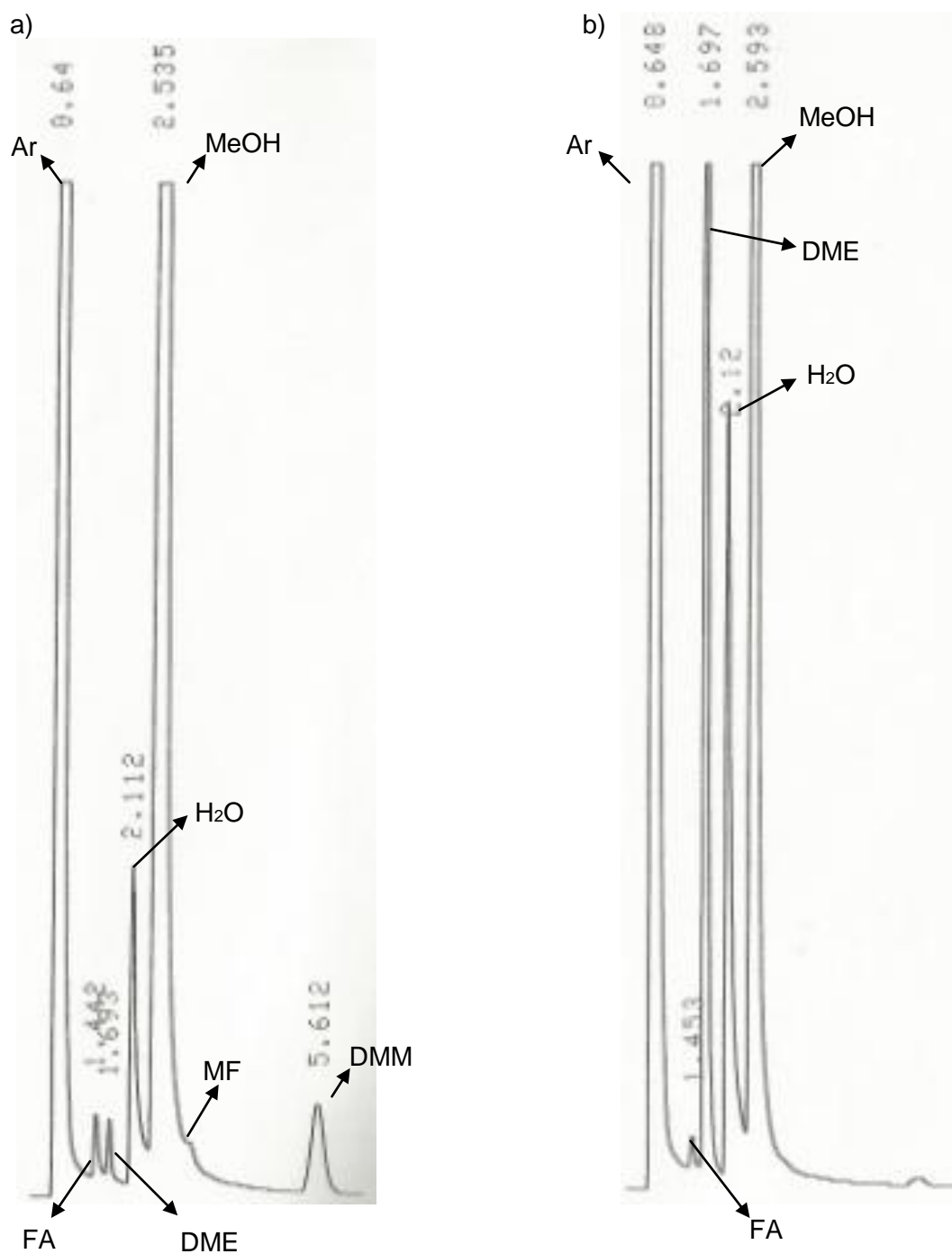


Figura 27- Cromatogramas tipicamente obtidos no processo estudado. a) Cromatograma típico de Mo/Fe=3,00 (50,0%SiO₂). b) Cromatograma típico de Montmorillonite dopada com H₂SO₄ a 12,0%.

Capítulo IV- Apresentação e Discussão de Resultados

IV.1- Caracterização Catalítica

IV.1.1- Espectroscopia de IV- Catalisadores com Propriedades Ácidas-Redox- MoFeO/Suporte

Tal como se sabe, os molibdatos de ferro suportados são compostos onde a sua grande atividade em reações catalíticas se deve essencialmente a ligações do tipo Mo=O.

Neste trabalho, sabendo que este tipo de compostos absorve na região de IV, recorreu-se à técnica de FTIR de forma a ser possível caracterizar estes catalisadores e assim identificar, com base na bibliografia, as ligações existentes nos compostos catalíticos sintetizados. Para tal, foram feitos espectros de FTIR para os catalisadores que melhores resultados exibiram em termos de rendimento em DMM, ou seja, Mo/Fe=1,50 (50,0% SiO₂), Mo/Fe=2,00 (50,0% SiO₂) e Mo/Fe=3,00 (50,0% SiO₂).

Assim, de forma a perceber as alterações existentes em cada um dos catalisadores após reação, esta técnica de caracterização foi aplicada para os catalisadores frescos (Figura 28) e após reação (Figuras 29, 30 e 31).

Através da análise das figuras referidas e tendo em conta a tabela A.4 em anexo, é então possível identificar cada um dos picos/bandas existentes nos espectros.

A tabela A.4 foi construída com base na bibliografia consultada.

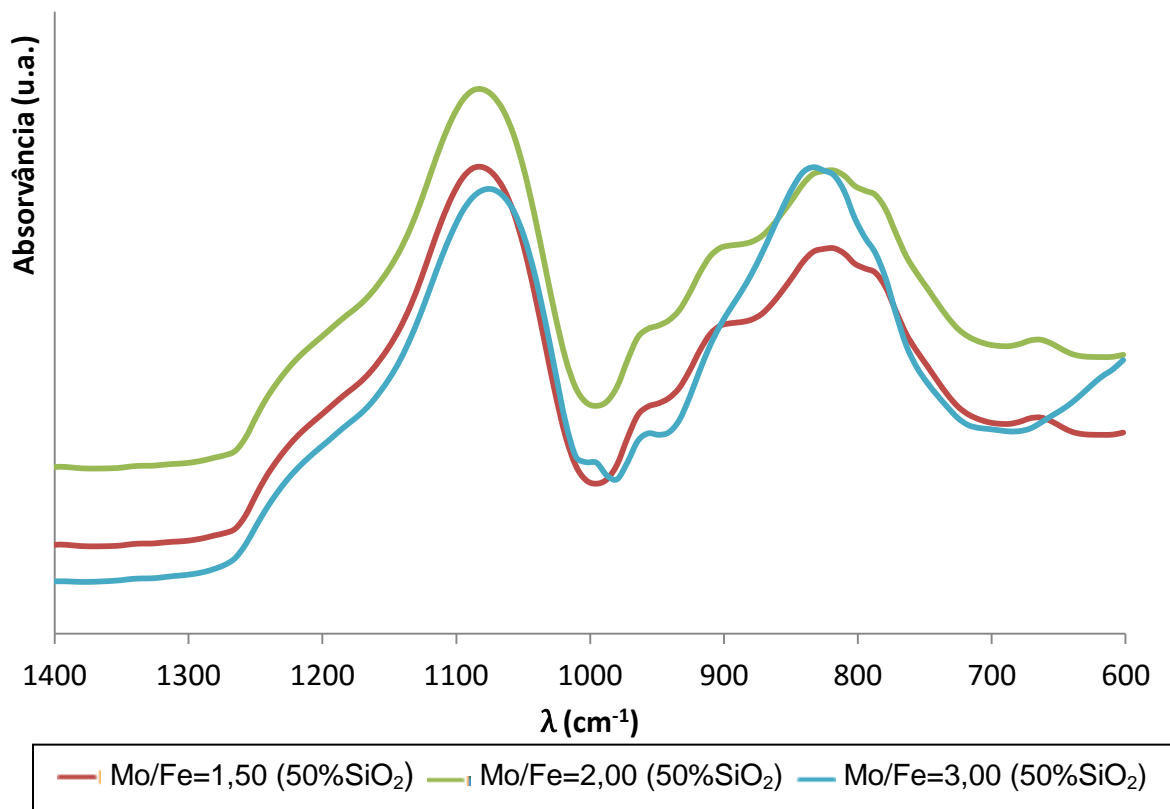


Figura 28- Espectros de IV para os catalisadores de MoFeO frescos.

De acordo com a figura apresentada anteriormente, rapidamente se verifica a existência de uma banda larga comum aos três catalisadores que se localiza entre 700-900 cm^{-1} e que segundo a bibliografia se deve essencialmente à existência espécies tetraédricas de Mo constituintes da fase $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$. Contudo, segundo Sun-Kou, M., *et. al.*, a banda forte comum a todos estes compostos e que se encontra centrada a um comprimento de onda de 835 cm^{-1} deve-se à ligação Mo=O característica dos molibdatos de ferro ou até mesmo à ligação Mo-O-Mo em coordenação tetraédrica.

Dentro da gama de comprimento de onda 700-900 cm^{-1} , verifica-se ainda a existência de uma banda a comprimento de onda 780 cm^{-1} . Segundo a bibliografia, a sobrelevação observada a 780 cm^{-1} deve-se, ou pode dever-se à ligação O-Mo-O pertencente à espécie de Mo tetraédrico da fase $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$.

Do ponto de vista do excesso de Mo existente, verifica-se pelo aspeto da figura 28 que em qualquer um dos catalisadores existe uma banda localizada a 990 cm^{-1} . Tipicamente esta banda corresponde a um excesso de Mo. Contudo no catalisador com razão Mo/Fe=3,00, verifica-se um pequeno ombro que pode dever-se a um elevado excesso de Mo sob forma de MoO_3 .

Relativamente á banda existente a 950-960 cm^{-1} , é visível a existência de uma “boça” nos espectros de FTIR traçados. Pela bibliografia consultada, esta “boça” pode dever-se à ligação Fe-O-Mo. Porém, é visível que para o catalisador de Mo/Fe=3,00 a “boça” é mais acentuada.

Tal como se verifica nos espectros de FTIR obtidos, estes catalisadores apresentam uma banda larga que se localiza a 1080 cm^{-1} que segundo a bibliografia [100] são bandas fortes características da sílica gel utilizada como suporte dos molibdatos de ferro.

Nas figuras 29, 30 e 31 são apresentados os espectros de FTIR obtidos para os catalisadores frescos e após utilização reacional durante um período de 6 horas de reação. Pela sua análise verifica-se que tal como era esperado os molibdatos de ferro utilizados como catalisadores reacionais não sofrem alterações substanciais face aos catalisadores frescos.

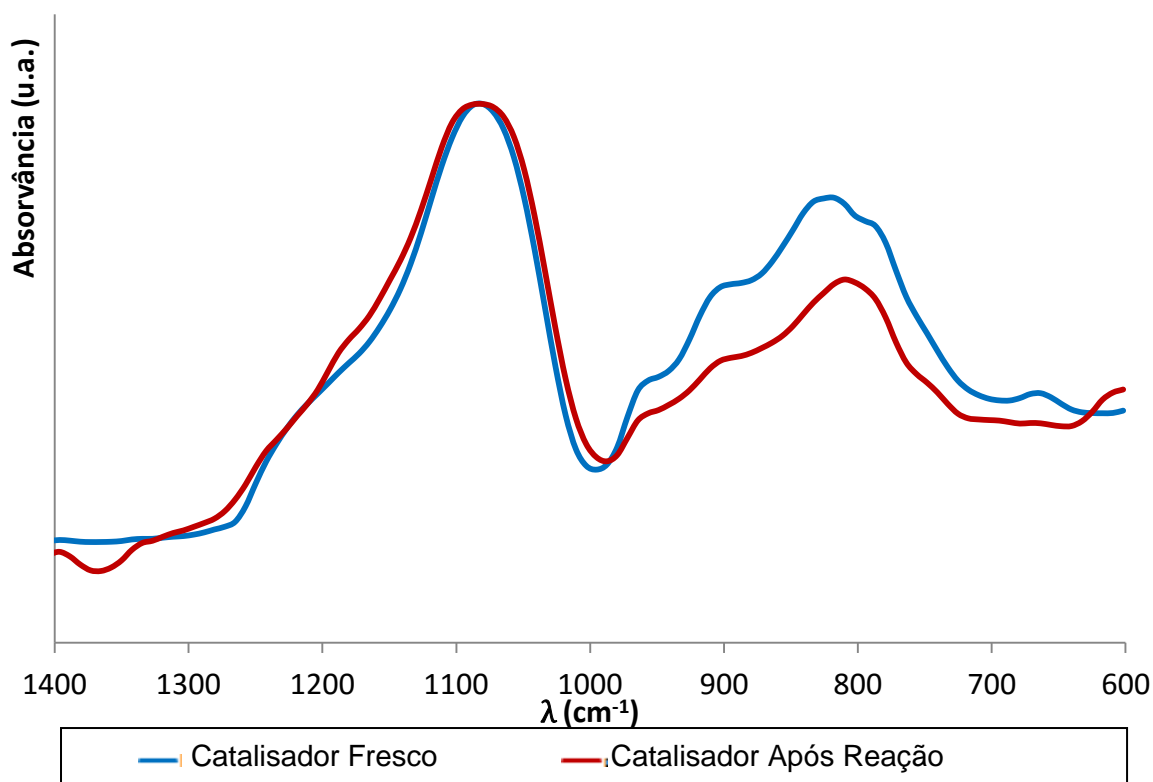


Figura 29- Espectros de FTIR para catalisadores de Mo/Fe=1,50 (50,0% SiO_2) frescos e após reação.

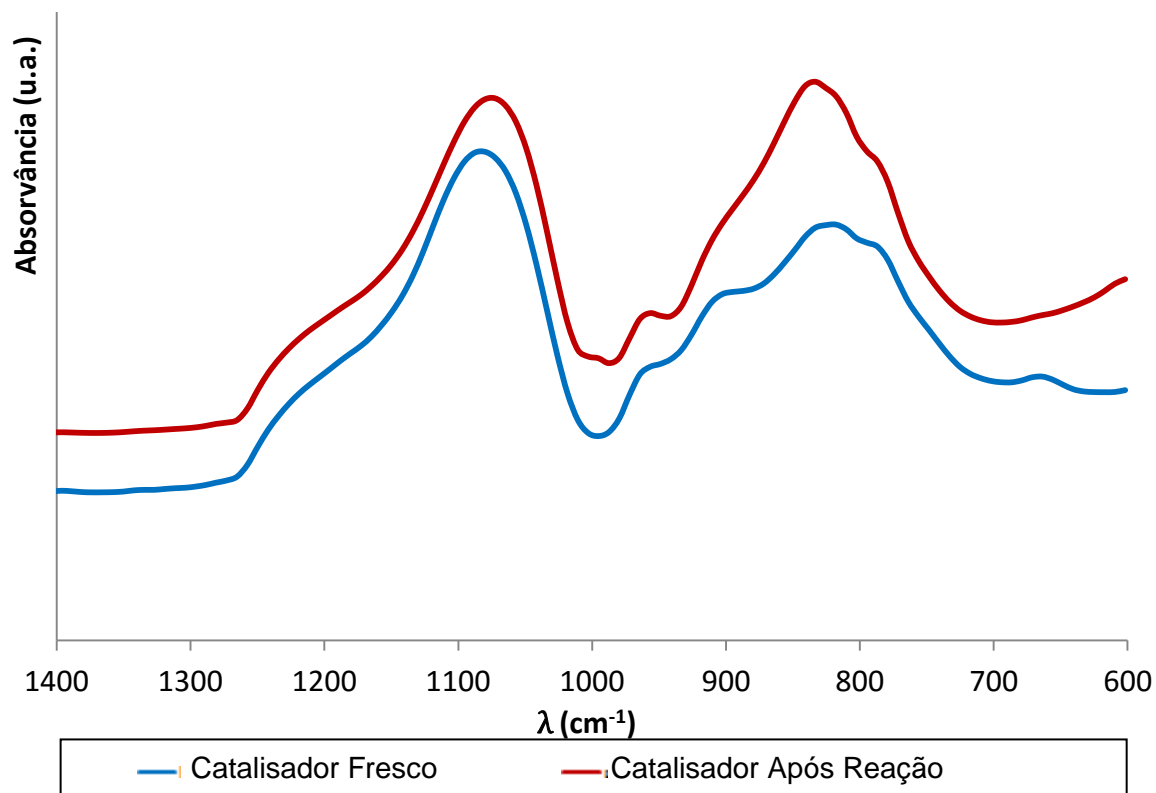


Figura 30- Espectros de FTIR para catalisadores de Mo/Fe=2,00 (50,0% SiO₂) frescos e após reação.

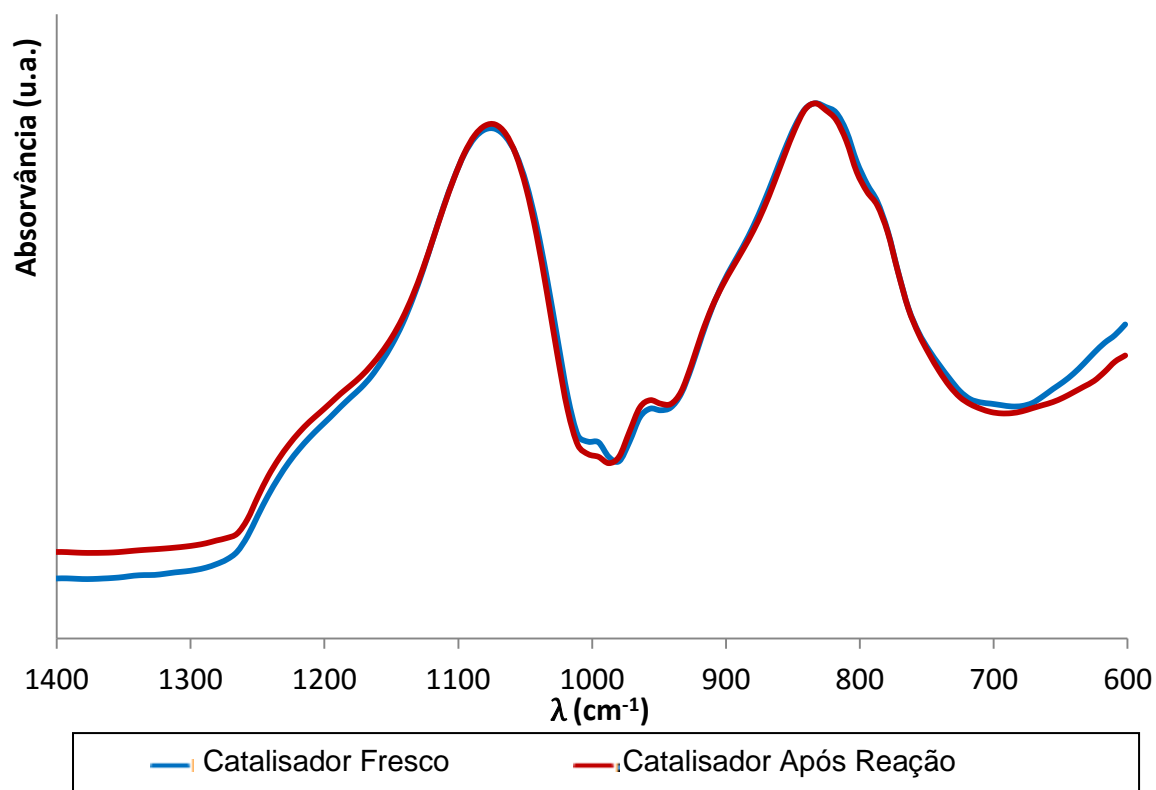


Figura 31- Espectros de FTIR para catalisadores de Mo/Fe=3,00 (50,0% SiO₂) frescos e após reação.

IV.1.2- Espectroscopia de IV- Catalisadores com Propriedades Ácidas- Montmorillonite com Tratamentos Ácidos

A montmorillonite é um composto natural constituído por diferentes átomos metálicos na sua estrutura que lhe conferem propriedades ácidas.

Sabendo que este tipo de compostos absorvem na região do IV, recorreu-se então á técnica de FTIR de forma a ser possível, com base na bibliografia, identificar as ligações existentes na sua estrutura.

De forma a simplificar este estudo, a técnica de FTIR foi aplicada apenas aos catalisadores de montmorillonite e montmorillonite dopada com H_2SO_4 12,0%, HNO_3 15,0% e HCl 9,00%.

Através da figura 32 (catalisadores frescos) e com o auxílio da tabela A.5 apresentada em anexo, foi então possível identificar cada um dos picos/bandas existentes.

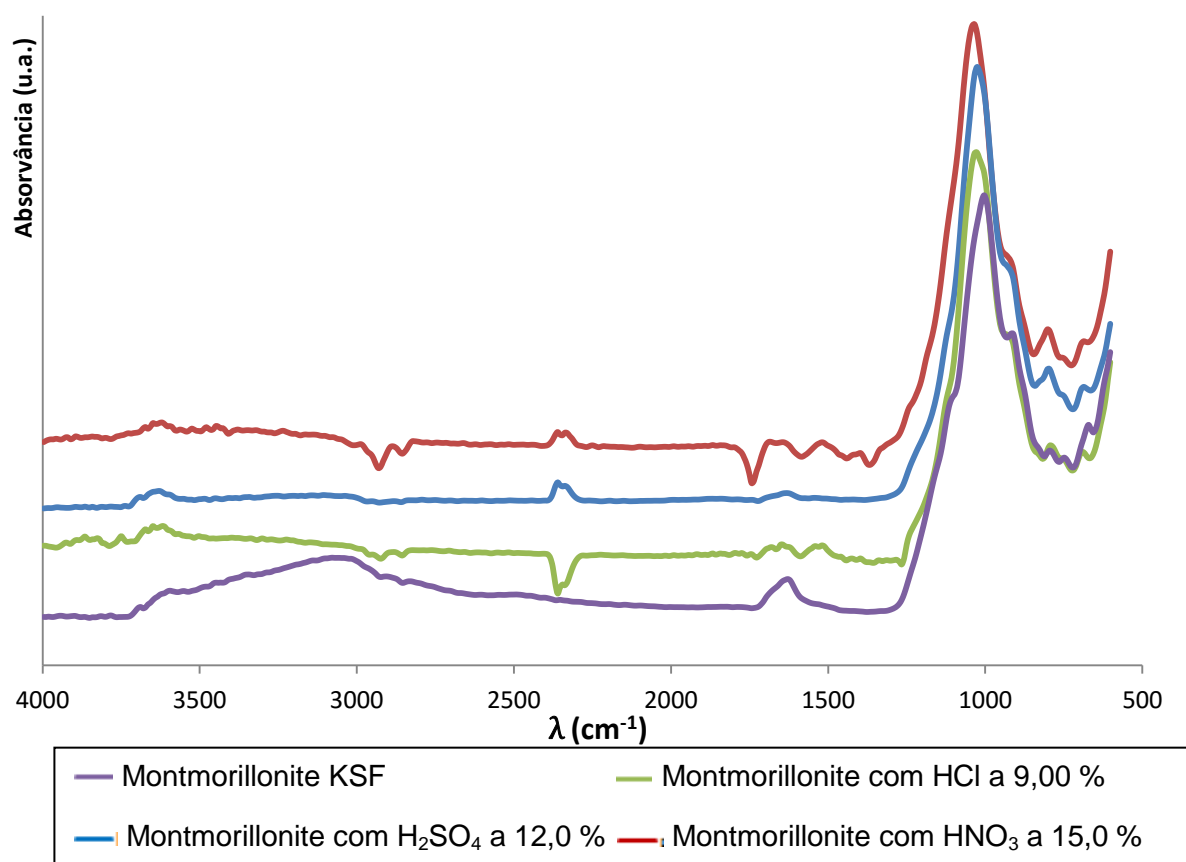


Figura 32- Espectros de FTIR para os catalisadores de Montmorillonite frescos.

Pela análise da figura 32, rapidamente se verifica a existência de uma banda larga e comum a todos os catalisadores que se localiza a 1000 cm^{-1} . Segundo a bibliografia (tabela A.5), esta banda larga e intensa deve-se essencialmente ao alongamento Si-O-Si no plano.

Relativamente ao ombro observado a aproximadamente 1100 cm^{-1} , os autores das bibliografias [101,102] indicam que este se deve ao alongamento Si-O-Si fora do plano. Contudo, este ombro é observado apenas para os catalisadores de montmorillonite e montmorillonite dopada com HCl a 9,00%, sendo praticamente inexistente para os restantes catalisadores. Segundo o autor de [103], quando isto acontece significa que o tratamento ácido realizado atacou preferencialmente a camada octaédrica da resina. Isto leva a crer que o tratamento com H_2SO_4 e HNO_3 incide principalmente na camada octaédrica, uma vez que não é observada qualquer sobrelevação.

Do ponto de vista dos ombros observados a aproximadamente 920 cm^{-1} , verifica-se que este apresenta um aspeto mais acentuado quanto menor o tratamento ácido. Os autores de [101, 102, 103] atribuíram esta banda à flexão vibracional do grupo OH quando ligado a catiões de Al^{3+} da intercâmara, ou seja, Al-OH-Al. Isto é confirmado pelas bandas observadas a 920 cm^{-1} e 3623 cm^{-1} . Os mesmos autores sugerem ainda que as bandas a 3700 cm^{-1} se devem ao alongamento do grupo OH quando coordenado a catiões octaédricos.

Os picos observados para todos os catalisadores a 810 cm^{-1} estão relacionados com a lixiviação de Mg e Fe. Quanto melhor o tratamento ácido, menor o pico, ou seja, maior a lixiviação deste tipo de iões [101].

Todos os catalisadores exibem um pico de absorvância a aproximadamente 790 cm^{-1} . Como se verifica, este pico é tanto maior quanto maior o tratamento ácido. Segundo Kima, T., *et. al.*, a banda correspondente a este comprimento de onda indica a alteração da quantidade de sílica amorfa, e é tanto maior quanto maior o tratamento ácido. Assim, também nos catalisadores sintetizados em laboratório se verifica o mesmo.

O pico identificado a 690 cm^{-1} indica presença de quartzo na amostra, e tal como se observa, este pico permanece quase inalterado. Porém, as pequenas variações existentes indicam que quanto maior o tratamento ácido, maior a diminuição.

Para os catalisadores estudados são visíveis ainda bandas a comprimento de onda compreendido entre $2300\text{--}2400\text{ cm}^{-1}$. Estas bandas devem-se essencialmente ao CO_2 atmosférico.

Por fim, relativamente às bandas observadas entre 1750 cm^{-1} e 1450 cm^{-1} , embora estejam ligeiramente deslocadas, estas bandas correspondem ao alongamento e vibração dos grupos hidroxilo da água que está presente na Montmorillonite. Quanto melhor for o tratamento ácido, menor o tamanho de pico. Isto acontece uma vez que a remoção de cátions octaédricos leva a respetiva perda de água que a eles está associada.

Nas figuras 33, 34 e 35 são apresentados os espectros de FTIR obtidos para os catalisadores “frescos” e após utilização de forma a ser possível verificar possíveis alterações existentes.

Pela sua análise, verifica-se que tal como era esperado os catalisadores de Montmorillonite KSF dopados com diferentes ácidos não sofrem alterações substanciais face aos catalisadores frescos, apresentando assim um perfil muito semelhante ao dos catalisadores frescos.

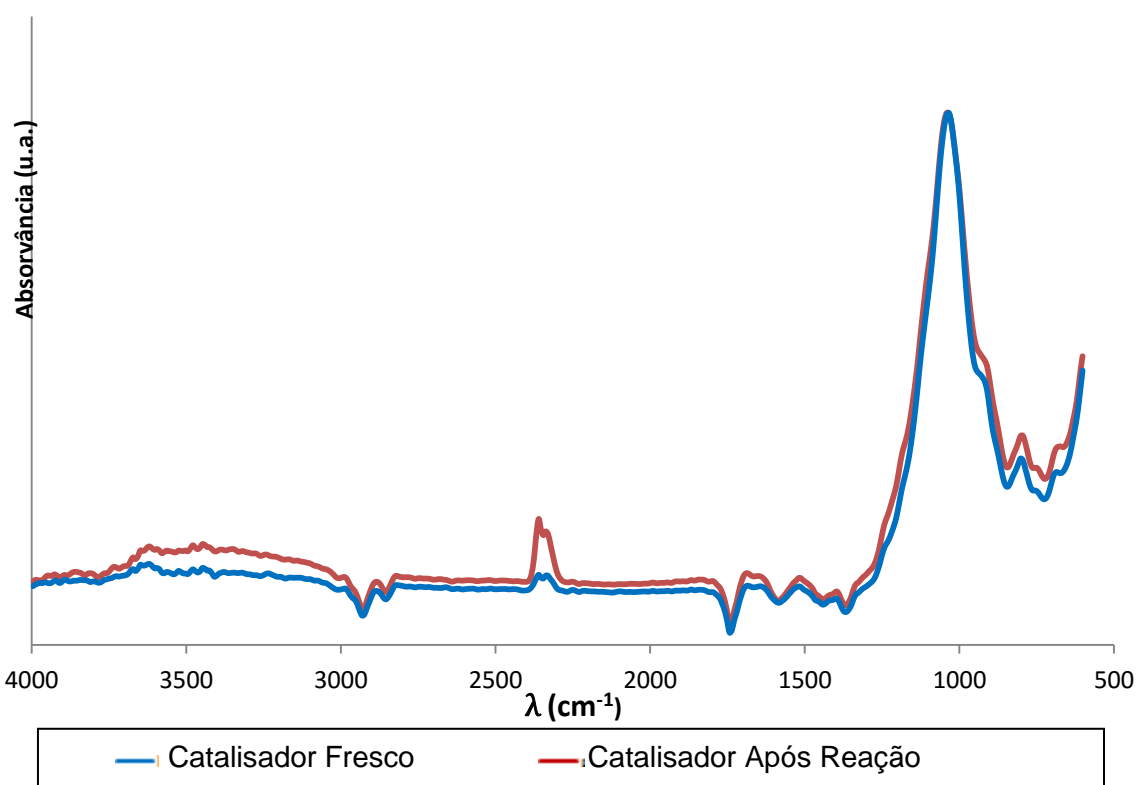


Figura 33- Espectros de FTIR para o catalisador de Montmorillonite dopado com HNO_3 a 15,0% frescos e após reação.

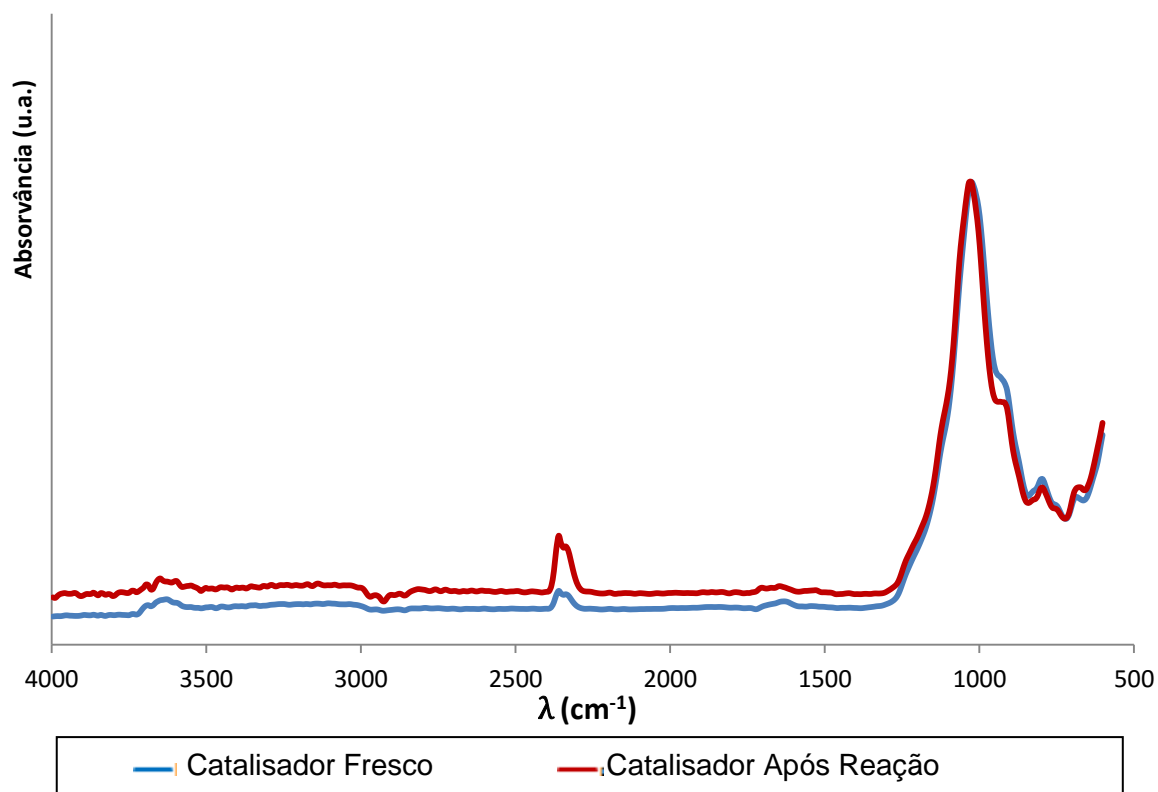


Figura 34- Espectros de FTIR para o catalisador de Montmorillonite dopado com H_2SO_4 a 12,0% frescos e após reação.

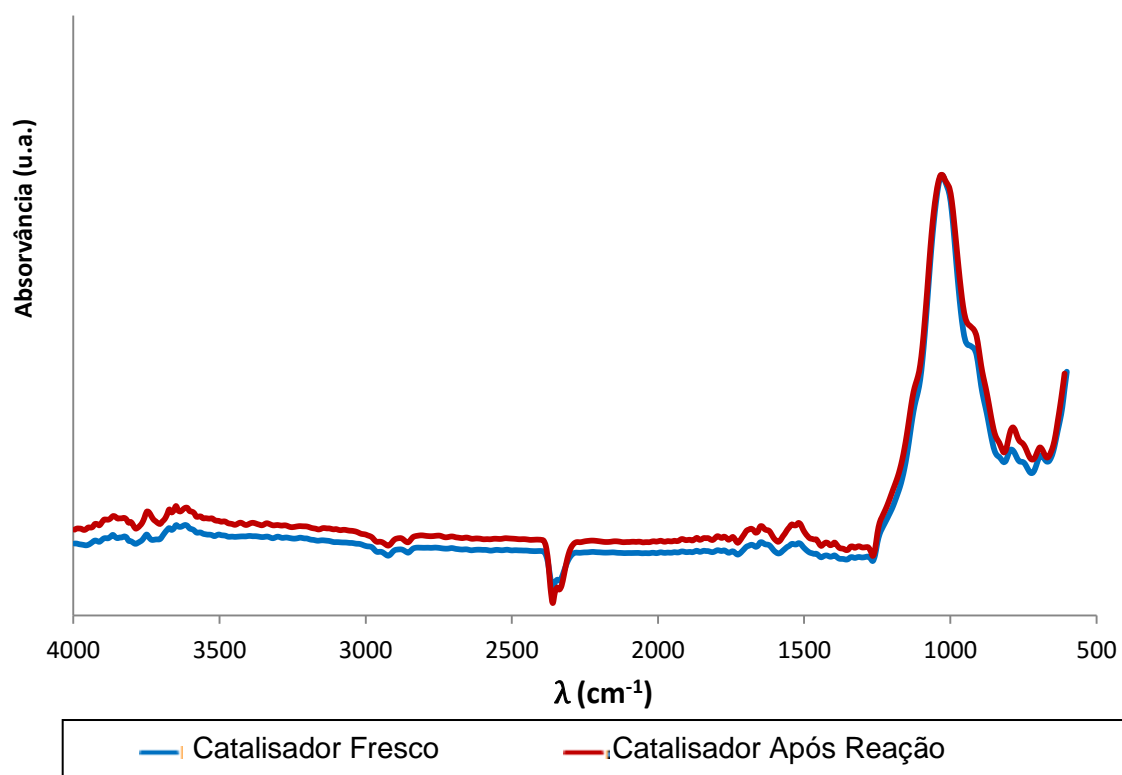


Figura 35- Espectros de FTIR para o catalisador de Montmorillonite dopado com HCl a 9,00% frescos e após reação.

IV.1.3- Difração de Raio-X (DRX)- Catalisadores com Propriedades Ácidas-Redox- MoFeO/Suporte

Tal como foi visto na secção II.4.1.2.1, os molibdatos de ferro (III) apresentam um bom comportamento catalítico na oxidação seletiva do MeOH. Por outro lado, o molibdato ferroso não apresenta atividade catalítica para o processo em questão. Contudo, segundo o trabalho realizado por Thavorn Prasent K., *et. al.*, sabe-se que do ponto de vista da obtenção de DMM, o MoO_3 é o principal responsável pela sua formação.

Assim, de forma a identificar as fases mais prováveis que constituem os catalisadores sintetizados recorreu-se à técnica de DRX.

Esta técnica foi aplicada aos catalisadores frescos e utilizados, de forma a identificar possíveis alterações existentes na estrutura catalítica.

Para além disto, os difractogramas obtidos foram ainda comparados com os padrões de $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ (JCPDS 83-1701), MoO_3 (JCPDS 05-0508) e SiO_2 (JCPDS 01-089-3434), de forma a ser possível identificar as fases presentes na sua constituição.

Os difractogramas obtidos encontram-se apresentados nas figuras 36, 37 e 38.

Relativamente ao catalisador de $\text{Mo/Fe}=1,50$ com 50,0% SiO_2 (figura36), é possível observar que este catalisador apresenta na sua constituição muita fase de $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$. Contudo, este catalisador aparenta ainda estar contaminado com a fase de MoO_3 . Porém, as bandas identificadas como sendo características desta fase, podem dever-se apenas a algum ruído de fundo existente.

Nesta figura, verifica-se ainda que todas as fases identificadas neste catalisador fresco estão presentes em menor quantidade no catalisador utilizado. Bem visível, é o aumento de cristalinidade por parte do catalisador usado, face ao catalisador fresco. Aqui, verifica-se ainda a perda da fase de MoO_3 no catalisador após reação, uma vez que se sabe que o molibdénio sublima a temperaturas elevadas e leva a perda de atividade catalítica.

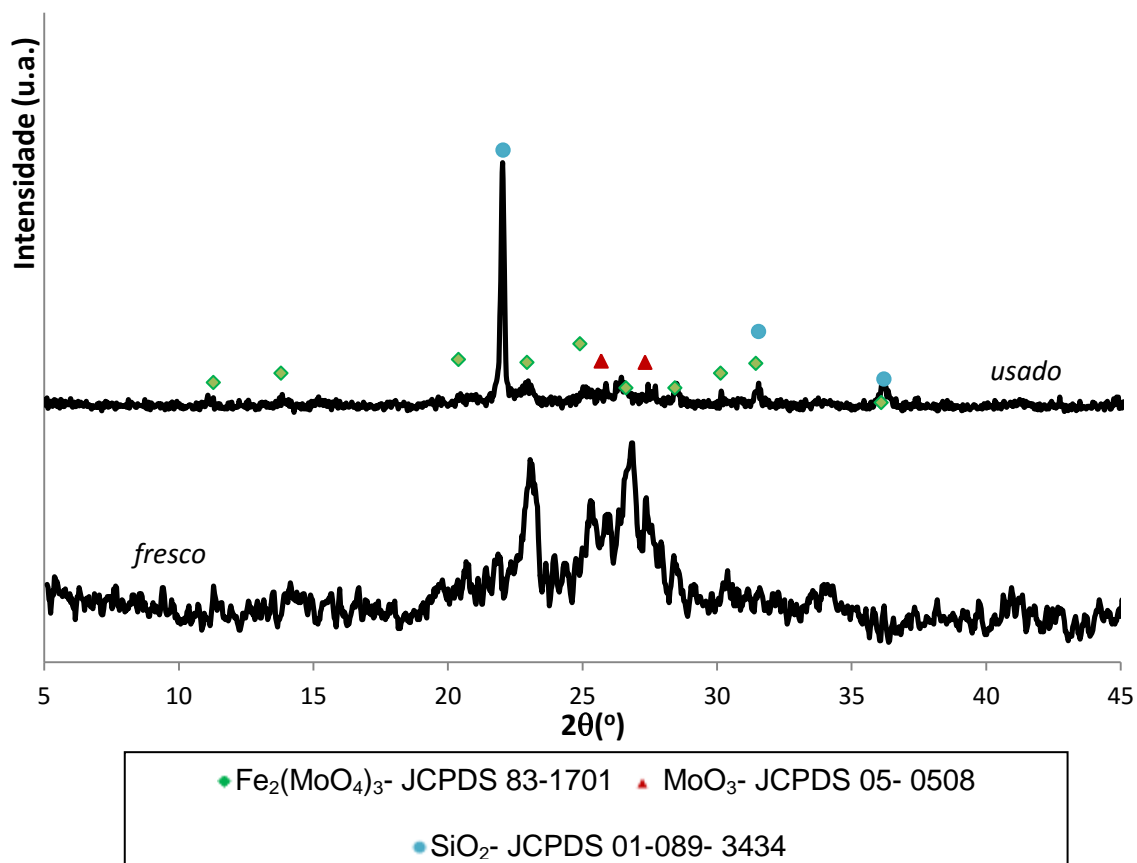


Figura 36- Difractogramas de raio- X para os catalisadores de Mo/Fe=1,50 (50,0% SiO_2) frescos e após reação. Comparação com padrões.

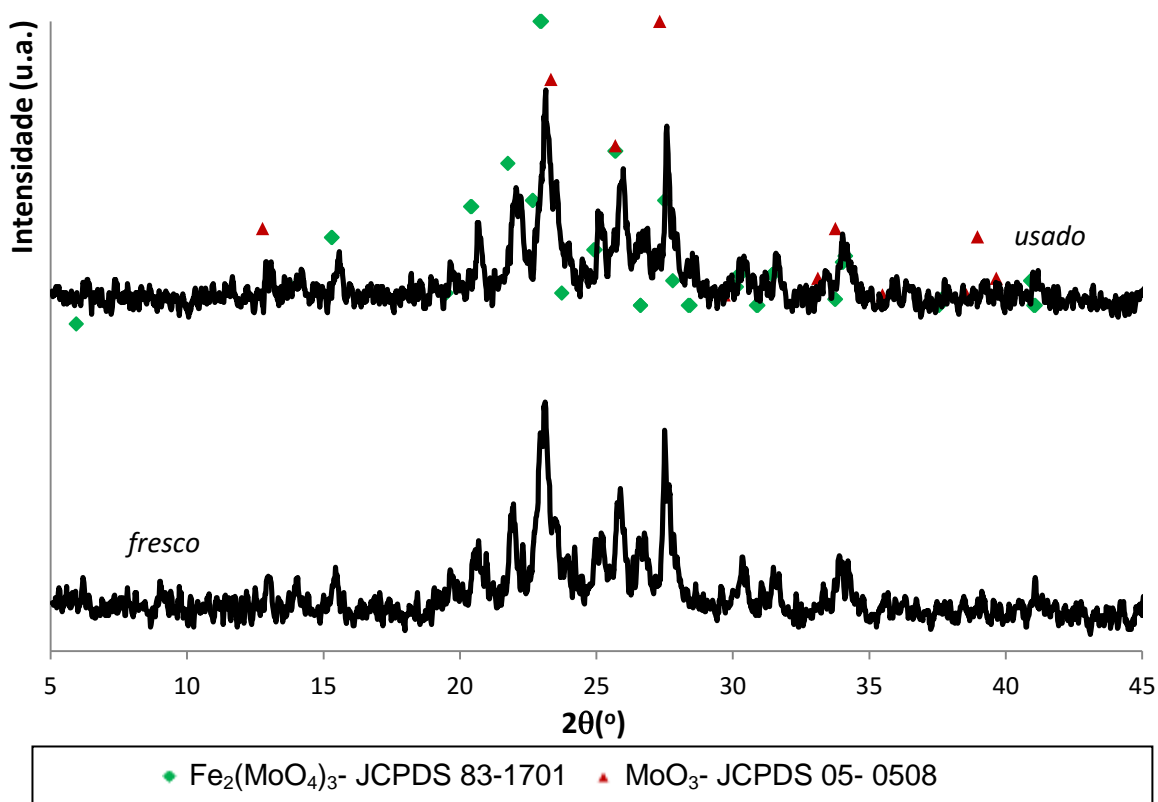


Figura 37- Difractogramas de raio- X para os catalisadores de Mo/Fe=2,00 (50,0% SiO_2) frescos e após reação. Comparação com padrões.

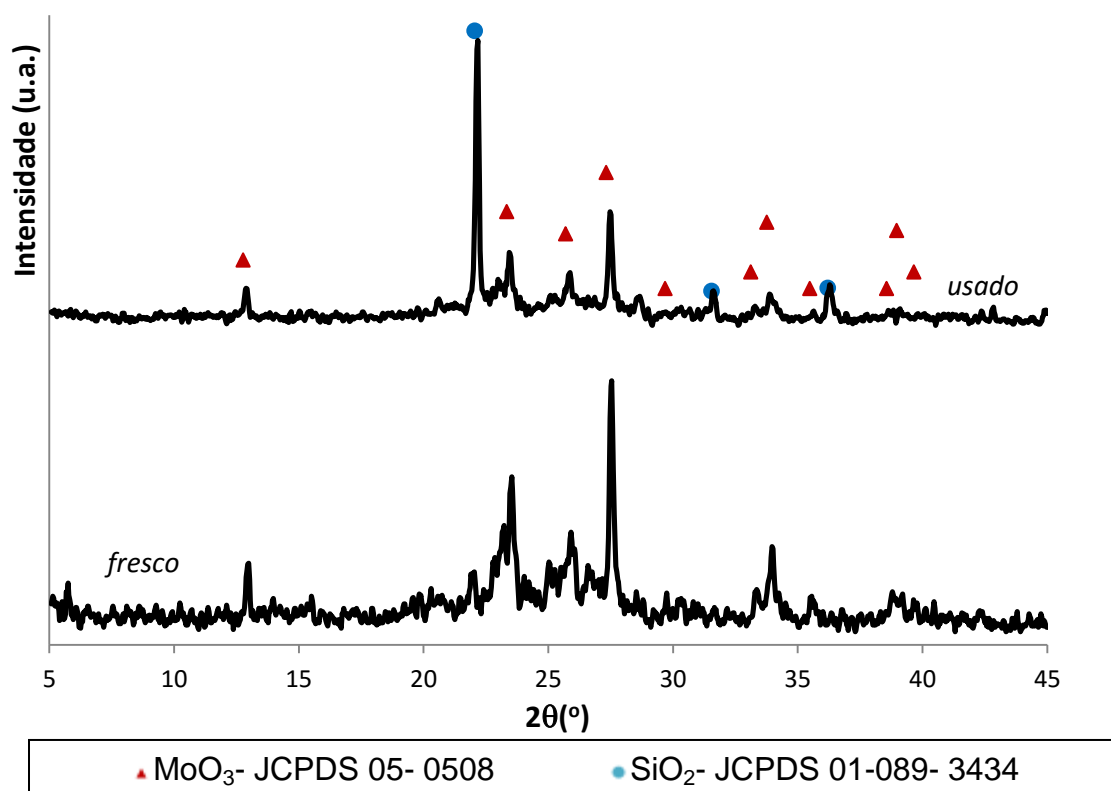


Figura 38- Difractogramas de raio- X para os catalisadores de Mo/Fe=3,00 (50,0% SiO_2) frescos e após reação. Comparação com padrões.

Do ponto de vista do catalisador com o dobro de molibdênio (Mo/Fe=2,00), os difractogramas obtidos deste catalisador encontram-se apresentados na figura 37, e é facilmente visível que o catalisador fresco e usado apresentam difractogramas muito semelhantes, não se verificando assim aumento ou perda de cristalinidade. Aqui, por comparação com os padrões referidos anteriormente, é possível identificar a presença de espécies das fases $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ e MoO_3 .

Nos difractogramas identificados na figura 37, é visível a existência de algum ruído de fundo.

No que respeita aos difractogramas correspondentes ao catalisador com razão Mo/Fe=3,00 (figura 38), e por comparação com os padrões de MoO_3 e $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$, verifica-se que estes difractogramas são “deficientes” na fase de ferro e tal como era esperado, bastante ricos na fase de MoO_3 . Contudo, são visíveis ainda 3 bandas correspondentes à fase de $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$. Esta característica é visível para ambos os casos, ou seja, para o catalisador “fresco” e para o catalisador após reação que se apresenta muito mais cristalino que o catalisador fresco. Através da observação desta mesma figura, é ainda possível constatar que o catalisador após reação, aparenta ter uma quantidade de fase MoO_3 muito menor que o catalisador fresco. Isto deve-se essencialmente à sublimação de Mo existente durante a reação.

IV.2- Determinação de Conversões, Seletividades e Rendimentos

Tal como se sabe, a oxidação catalítica do metanol é uma reação que pode originar diferentes produtos. Estes produtos encontram-se já identificados em II.3. Desta forma, é então de grande importância a determinação das conversões de reagente que ocorrem em determinadas condições operatórias, bem como a distribuição nos diferentes produtos de reação, ou seja, as diferentes seletividades. Por outro lado, é também de grande interesse a determinação do rendimento em determinados produtos de interesse de forma a verificar a produtividade nesse mesmo produto.

Para a determinação das conversões de metanol e das respetivas seletividades nos diferentes produtos, foi necessário recorrer ainda a fatores molares de resposta relativos (Tabela A.3).

A conversão de MeOH e as seletividades nos diferentes produtos foram determinados com base nas seguintes expressões:

➤ Conversão de MeOH

$$X_{\text{MeOH}}(\%) = \frac{C^r_{\text{MeOH}}}{C^0_{\text{MeOH}}} \times 100 \quad (8)$$

Onde,

- C^r_{MeOH} - Concentração de Metanol que Reagiu;

- C^0_{MeOH} - Concentração de Metanol á entrada do reator.

➤ Seletividades nos Diferentes Produtos

Para determinar as seletividades de cada um dos produtos resultantes da reação, recorreu-se á expressão apresentada em (9).

Nesta expressão utilizou-se a área do pico obtida durante a integração do cromatograma.

$$S_i(\%) = \frac{\text{Moles de MeOH} * \text{FR} * \text{Area Pico}_{\text{Produto}}}{C^r_{\text{MeOH}}} \times 100 \quad (9)$$

Onde,

- Moles de MeOH- Moles de MeOH necessárias á formação de 1 mol de Produto;
- FR- Fator de resposta relativo, correspondente a cada componente da mistura;
- Área Pico- Área de pico obtida diretamente do cromatograma que corresponde a cada um dos produtos;
- C^rMeOH- Concentração de Metanol que Reagiu;

- Seletividade em Formaldeído (F):

$$S_F(\%) = \frac{1 * 1,09 * \text{Area Pico}_F}{C^r\text{MeOH}} \times 100$$

- Seletividade em Dimetil Éter (DME):

$$S_{DME}(\%) = \frac{2 * 0,64 * \text{Area Pico}_{DME}}{C^r\text{MeOH}} \times 100$$

- Seletividade em Metil Formato (MF):

$$S_{MF}(\%) = \frac{2 * 0,76 * \text{Area Pico}_{MF}}{C^r\text{MeOH}} \times 100$$

- Seletividade em Dimetoximetano (DMM):

$$S_{DMM}(\%) = \frac{3 * 0,57 * \text{Area Pico}_{DMM}}{C^r\text{MeOH}} \times 100$$

➤ Rendimentos de cada um dos Diferentes Produtos

Para a determinação dos rendimentos em cada um dos produtos de reação recorreu-se á expressão apresentada em (10). Esta expressão envolve a utilização das respetivas conversões de reagente e seletividades para cada um dos produtos.

$$\eta = X_{\text{MeOH}} \times S_i(\%) \quad (10)$$

IV.2- Catalisadores com Propriedades Ácidas-Redox-MoFeO/Suporte

IV.2.1-Efeito da Temperatura Reacional

As condições reacionais, bem como as condições de preparação do catalisador, determinam parcialmente a atividade catalítica e a seletividade de cada um dos catalisadores utilizados no processo de desidratação/oxidação de MeOH.

Ao longo dos ensaios de temperatura foram testados catalisadores de molibdatos de ferro com diferentes razões Mo/Fe (tabelas 9 a 12). Estes ensaios foram realizados nas condições designadas de *Standard* (Secção III.3.3).

Do ponto de vista da temperatura, estes catalisadores foram testados utilizando três temperaturas diferentes, de forma a estudar o efeito da mesma na atividade deste tipo de compostos.

Tabela 9- Resultados obtidos com o catalisador de Mo/Fe=1,50 para as diferentes temperaturas em estudo.

			Seletividades (%)				η (%)	
Catalisador	Temperatura (°C)	Conv. MeOH (%)	FA	DME	MF	DMM	DME	DMM
Mo/Fe=1,50 (10,0%)	200	64,4	92,9	0,00	0,39	6,74	0,00	4,34
	250	64,2	93,1	0,00	0,50	6,42	0,00	4,12
	300	64,5	91,9	0,67	0,94	6,48	0,44	4,18
Mo/Fe=1,50 (25,0%)	200	7,40	21,3	14,5	0,00	64,2	1,07	4,75
	250	17,0	22,5	9,91	12,8	54,8	1,68	9,32
	300	48,6	58,4	12,3	3,25	26,0	5,99	12,6
Mo/Fe=1,50 (50,0%)	200	8,85	19,6	9,91	0,00	70,5	0,87	6,24
	250	26,5	29,3	9,28	2,06	59,3	2,46	15,7
	300	56,6	10,7	10,7	0,88	22,0	6,04	12,4

Tabela 10- Resultados obtidos com o catalisador de Mo/Fe=2,00 para as diferentes temperaturas em estudo.

			Seletividades (%)				η (%)	
Catalisador	Temperatura (°C)	Conv. MeOH (%)	FA	DME	MF	DMM	DME	DMM
Mo/Fe=2,00 (10,0%)	200	3,23	18,4	14,4	0,00	67,3	0,46	2,17
	250	4,80	16,6	11,0	0,00	72,4	0,53	3,48
	300	12,1	12,1	8,10	9,38	55,8	0,98	6,72
Mo/Fe=2,00 (25,0%)	200	6,80	15,00	12,8	0,00	72,2	0,87	4,91
	250	12,9	23,5	7,86	2,00	66,7	1,02	8,61
	300	36,3	43,8	10,8	1,52	43,9	3,90	15,9
Mo/Fe=2,00 (50,0%)	200	10,0	22,45	9,82	24,9	42,8	0,98	4,29
	250	30,7	20,4	5,07	10,3	64,2	1,56	19,7
	300	53,4	68,8	12,7	1,97	16,5	6,80	8,82

Tabela 11- Resultados obtidos com o catalisador de Mo/Fe=3,00 para as diferentes temperaturas em estudo.

			Seletividades (%)				η (%)	
Catalisador	Temperatura (°C)	Conv. MeOH (%)	FA	DME	MF	DMM	DME	DMM
Mo/Fe=3,00 (10,0%)	200	10,6	17,6	13,7	19,2	50,1	1,45	5,29
	250	11,6	18,9	12,4	17,7	51,0	1,44	5,90
	300	17,7	23,2	10,9	13,1	52,8	1,93	9,33
Mo/Fe=3,00 (25,0%)	200	9,78	17,6	12,0	22,9	47,6	1,17	4,65
	250	14,00	22,1	9,79	17,8	50,3	1,37	7,02
	300	35,5	37,3	7,84	6,86	48,0	2,78	17,0
Mo/Fe=3,00 (50,0%)	200	5,46	11,9	10,6	0,00	77,6	0,58	4,24
	250	13,9	17,9	5,22	3,15	73,8	0,73	10,3
	300	40,2	42,5	7,33	1,59	48,6	2,95	19,6

Tabela 12- Resultados obtidos com o catalisador industrial para as diferentes temperaturas em estudo.

			Seletividades (%)				η (%)	
Catalisador	Temperatura (°C)	Conv. MeOH (%)	FA	DME	MF	DMM	DME	DMM
Catalisador Industrial	200	11,7	21,8	15,8	0,00	62,4	1,85	7,29
	250	19,3	29,0	13,0	4,32	53,7	2,51	10,4
	300	50,8	65,8	13,9	0,91	20,1	7,04	10,2

IV.2.1.1- Conversão de MeOH

Para que os resultados sejam mais perceptíveis, nas figuras 39, 40 e 41 são apresentadas representações gráficas, onde é visível o comportamento de cada um destes catalisadores face à conversão de MeOH ao longo do processo. Através destas representações verifica-se que para os catalisadores aqui aplicados e estudados, a temperatura tem um papel fulcral na conversão de MeOH. Conforme se verifica, quanto maior a temperatura de reação, maior a conversão de reagente. Contudo, dos catalisadores estudados, aquele que conduz a melhores resultados de conversão de MeOH é o catalisador de Mo/Fe = 1,50 (50,0%), com conversões na ordem dos 56,6% (Figura 42).

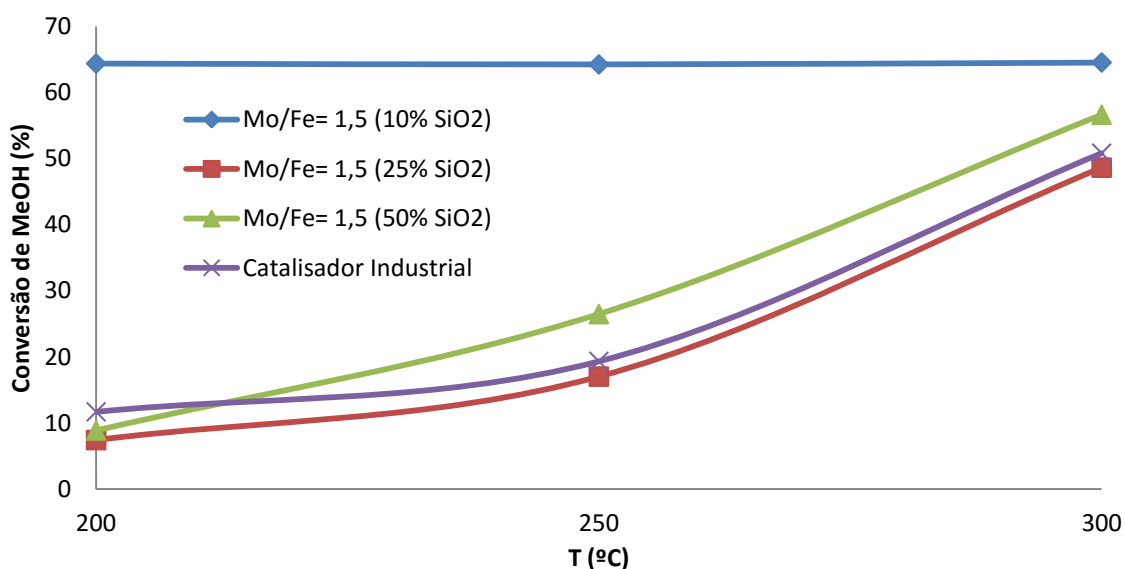


Figura 39- Representação dos resultados obtidos de conversão de MeOH para catalisadores de Mo/Fe=1,50.

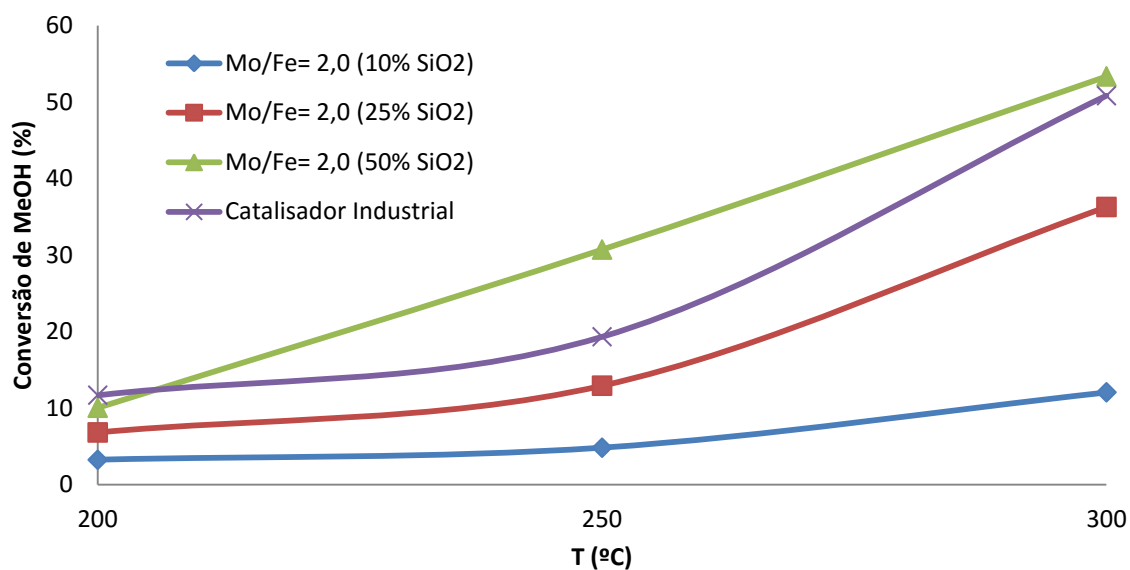


Figura 40- Representação dos resultados obtidos de conversão de MeOH para catalisadores de Mo/Fe=2,00.

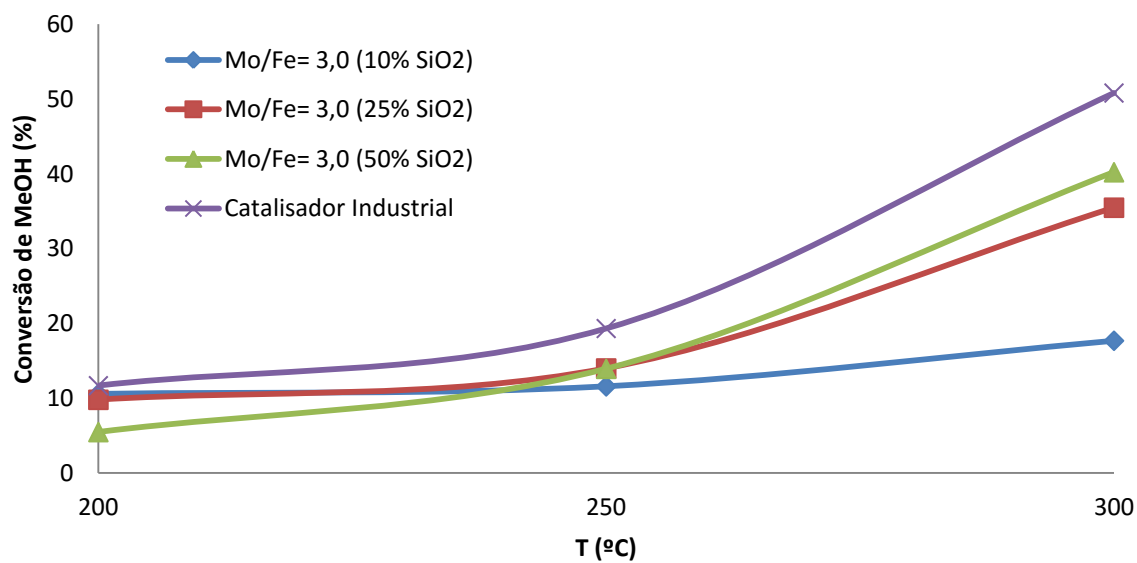


Figura 41- Representação dos resultados obtidos de conversão de MeOH para catalisadores de Mo/Fe=3,00.

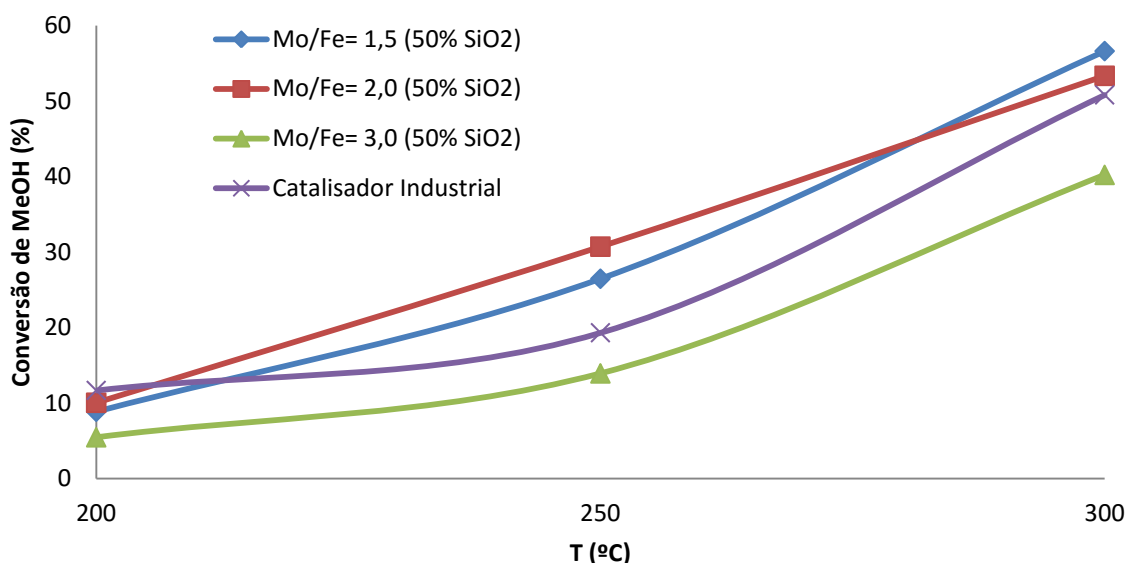


Figura 42- Representação dos melhores resultados catalíticos para a conversão de MeOH de cada uma das razões Mo/Fe estudadas.

IV.2.1.2- Seletividade Catalítica em DMM e DME

No que respeita à seletividade destes catalisadores, verifica-se que este tipo de compostos originam uma série de produtos (FA, DME, MF, DMM, H₂O), onde obviamente a sua distribuição depende das condições reacionais utilizadas (Tabelas 9 a 12).

Sabendo que estes compostos de molibdénio e ferro possuem propriedades ácidas e redox, o estudo realizado ao longo do trabalho incidiu essencialmente na síntese de DME e DMM, visto tratarem-se de compostos que se formam em condições ácidas e ácidas-redox respetivamente. Tendo isto em conta, os ensaios foram realizados tendo sempre em atenção as seletividades em DME e DMM.

Desta forma, o estudo da influência de temperatura na seletividade destes dois compostos encontra-se registado nas figuras 43 a 45. Nestas figuras é possível visualizar graficamente as respetivas variações de seletividade em cada um dos compostos estudados. Pela análise destas representações, rapidamente se pode constatar que, em termos de seletividade, o comportamento dos catalisadores face a DME e DMM é exatamente o contrário. Enquanto a seletividade em DMM diminui com o aumento de temperatura reacional, a seletividade em DME tende a diminuir entre os 200-250 °C e após os 250 °C, observa-se um ligeiro aumento de seletividade. Porém, é de notar ainda que as

seletividades em DMM são cerca de 4 vezes superiores às seletividades em DME, levando assim a querer que de facto, os catalisadores sintetizados em laboratório são mais ricos em propriedades redox do que em propriedades ácidas. Contudo, confirma-se também a sua existência, pelo facto de se conhecer o esquema reacional de formação de DMM que é apresentado na figura 7.

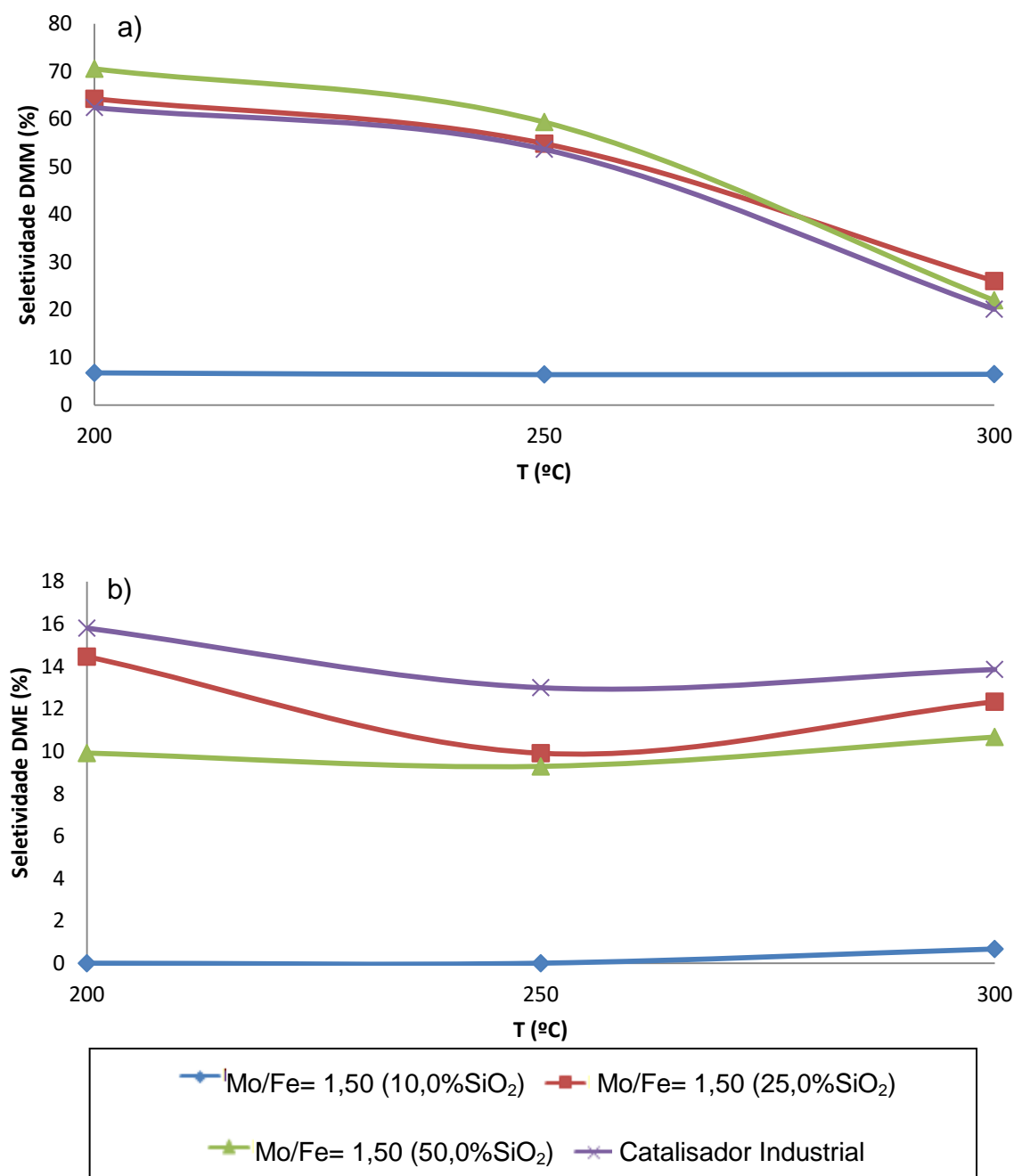


Figura 43- Representação dos resultados obtidos de seletividade em DMM (a) e DME (b) para o catalisador Mo/Fe=1,50.

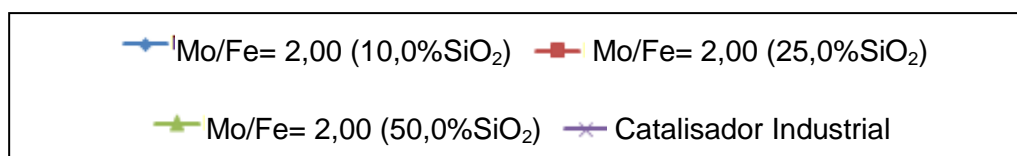
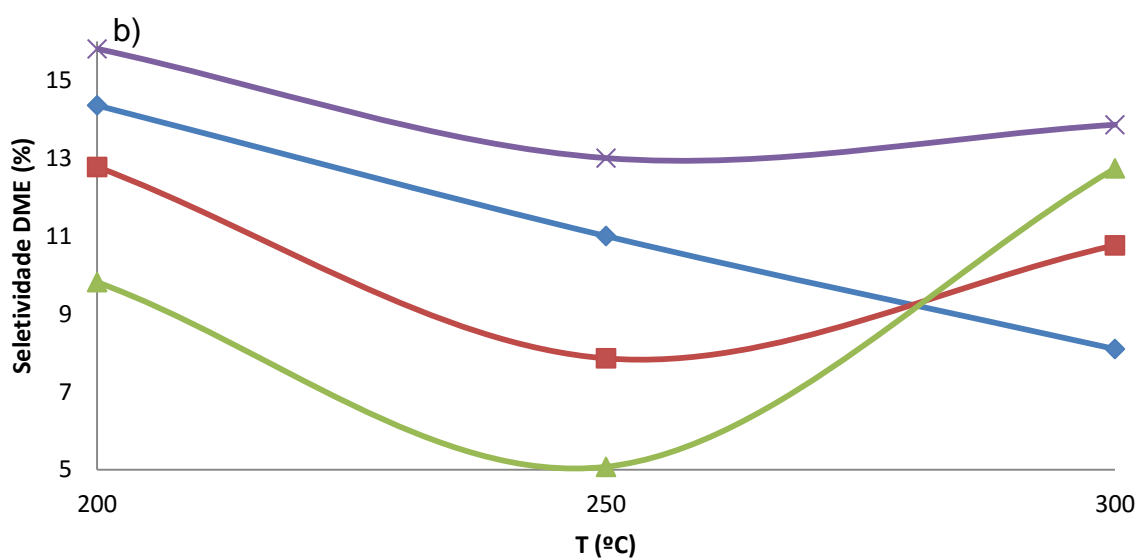
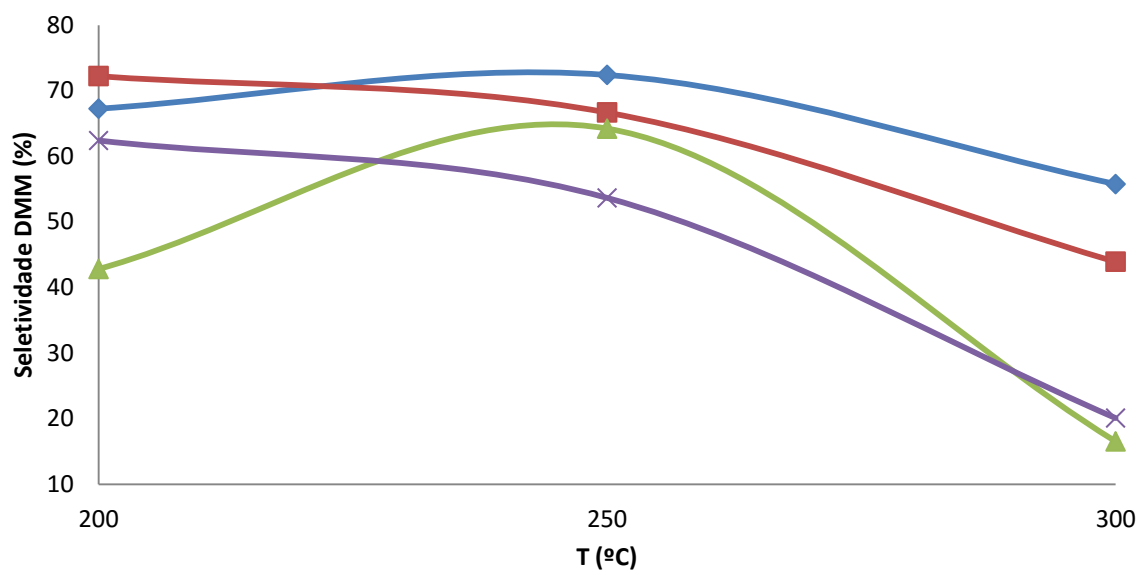


Figura 44- Representação dos resultados obtidos de seletividade em DMM (a) e DME (b) para o catalisador Mo/Fe=2,00.

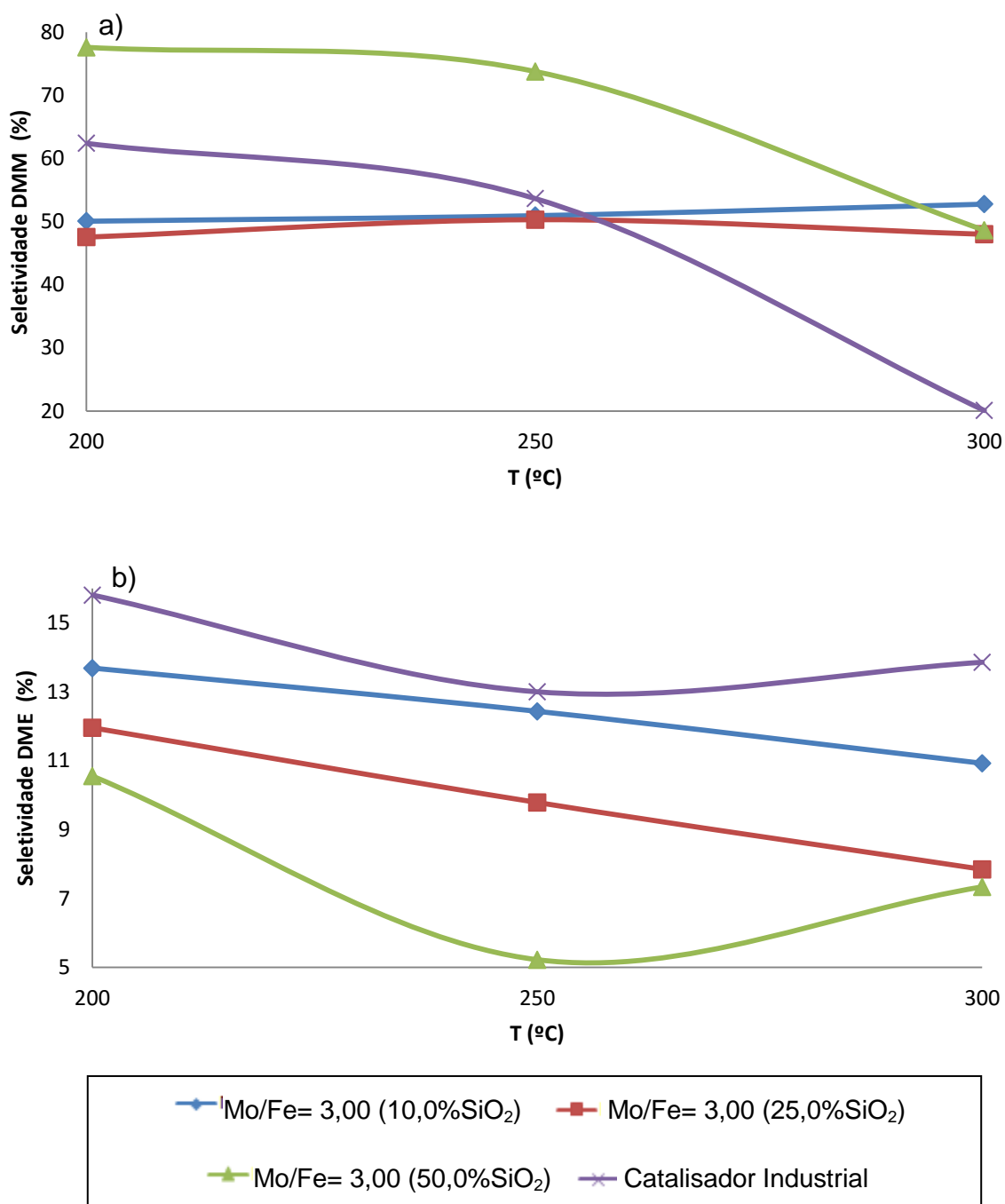


Figura 45- Representação dos resultados obtidos de seletividade em DMM (a) e DME (b) para o catalisador Mo/Fe=3,00.

De forma mais detalhada, é ainda apresentada a figura 46 que corresponde também às seletividades em DMM (a) e DME (b). Estas representações foram realizadas tendo em conta os melhores catalisadores de cada uma das razões Mo/Fe estudadas. Assim, verifica-se que o catalisador que melhores resultados exibe em DMM é aquele onde se utiliza uma razão Mo/Fe=3,00 com 50,0% de SiO₂, permitindo obter uma seletividade de 77,6% quando a temperatura é 200 °C. Quanto ao DME, o catalisador que melhores seletividades exibe

neste composto é o catalisador industrial, com uma seletividade de 15,8% quando se utiliza uma temperatura de 200 °C.

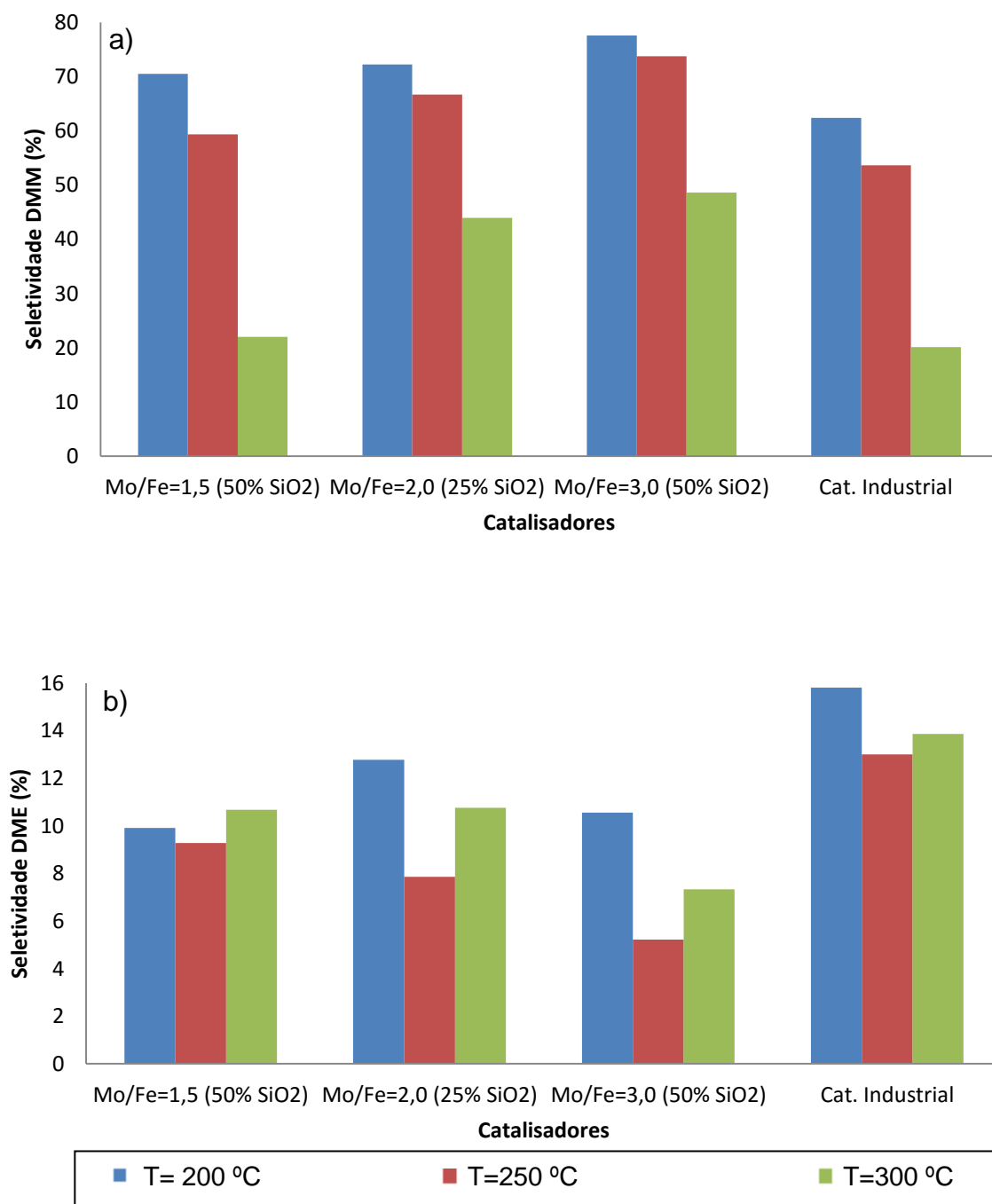


Figura 46- Comparação entre os melhores resultados de seletividade em DMM (a) e DME (b) para cada uma das razões Mo/Fe estudadas.

IV.2.1.3- Rendimentos dos Diferentes Catalisadores nos Produtos de Interesse

Tendo em conta a conversão de MeOH e a seletividade de produtos, facilmente se determinam os rendimentos (η) em cada um dos produtos pretendidos. Assim, de acordo com a expressão do rendimento (10), foi então possível determinar este mesmo parâmetro para cada um dos produtos de interesse.

Pela observação da figura 47 a), verifica-se que aquele que melhor rendimento exhibe em DMM é o catalisador de Mo/Fe=2,00 (50,0% SiO₂) quando sujeito a uma temperatura de 250 °C ($\eta = 19,7\%$). Por outro lado, no que respeita ao rendimento em DME, aquele que melhores resultados de rendimento exhibe é o catalisador industrial quando sujeito a uma temperatura de 300 °C ($\eta = 7,04\%$).

De modo a dar uma ideia mais realista dos resultados, estes encontram-se registados nas tabelas 9 a 12.

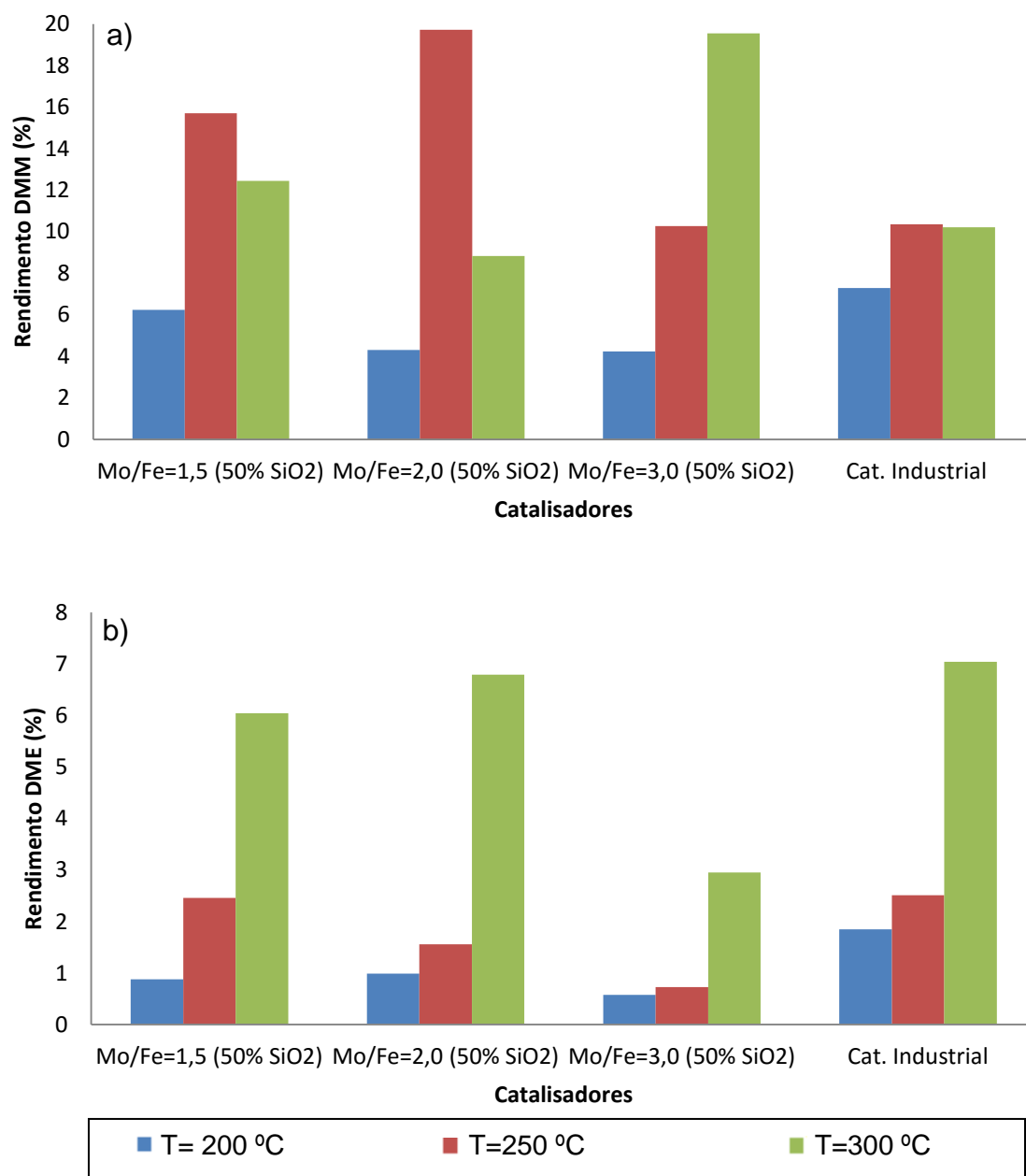


Figura 47- Comparação entre os melhores resultados de rendimento em DMM (a) e DME (b) para cada uma das razões Mo/Fe estudadas.

IV.2.2- Efeito da Pressão Parcial de Metanol

O estudo do efeito da concentração parcial de MeOH na corrente de alimentação, foi realizado de forma a verificar o comportamento deste tipo de compostos catalíticos quando sujeitos a diferentes condições das definidas como *standard*. Para tal, foram realizados ensaios catalíticos com diferentes composições de MeOH em ar:

- Y_{MeOH} : 11,7%;
- Y_{MeOH} : 15,5%.

Tendo isto em conta, recorreu-se aos catalisadores de MoFeO de cada uma das razões Mo/Fe, que melhores resultados exibiram do ponto de vista de η_{DMM} (Tabelas 9 a 11). Desta forma, foram estudados estes catalisadores do ponto de vista de conversão e seletividade de MeOH quando sujeitos a diferentes condições das definidas como *standard*.

Tabela 13- Resultados obtidos com o catalisador de Mo/Fe=1,50 (50,0% SiO₂) para diferentes concentrações de MeOH e diferentes temperaturas de reação.

Mo/Fe=1,50 (50,0% SiO ₂)	Seletividade (%)						
	Y _{MeOH}	Temperatura (°C)	Conv. MeOH (%)	FA	DME	MF	DMM
	11,7%	200	8,85	19,6	9,91	0,00	70,5
		250	26,5	29,3	9,28	2,06	59,4
		300	56,6	10,7	10,7	0,88	22,0
	15,5%	200	44,4	59,6	9,79	0,85	29,8
		250	57,7	69,7	12,5	1,88	16,0
		300	90,6	86,1	13,3	0,32	0,36

Tabela 14- Resultados obtidos com o catalisador de Mo/Fe=2,00 (50,0% SiO₂) para diferentes concentrações de MeOH e diferentes temperaturas de reação.

Mo/Fe=2,00 (50,0% SiO ₂)	Seletividade (%)						
	Y _{MeOH}	Temperatura (°C)	Conv. MeOH (%)	FA	DME	MF	DMM
	11,7%	200	10,0	22,5	9,82	24,9	42,8
		250	30,7	20,4	5,07	10,3	64,2
		300	53,4	68,8	12,7	1,97	16,5
	15,5%	200	11,7	12,1	9,1	20,2	58,6
		250	30,2	24,6	7,84	10,7	56,8
		300	61,2	69,0	12,2	1,72	17,0

Tabela 15- Resultados obtidos com o catalisador de Mo/Fe=3,00 (50,0% SiO₂) para diferentes concentrações de MeOH e diferentes temperaturas de reação.

Mo/Fe=3,00 (50,0% SiO ₂)	Seletividade (%)						
	Y _{MeOH}	Temperatura (°C)	Conv. MeOH (%)	FA	DME	MF	DMM
	11,70%	200	5,46	11,9	10,6	0,00	77,6
		250	13,9	17,9	5,22	3,15	73,8
		300	40,2	42,5	7,33	1,59	48,6
	15,50%	200	57,0	80,5	0,87	0,60	18,0
		250	59,5	82,4	1,24	1,20	15,2
		300	73,5	93,9	1,37	0,86	3,90

Através das figuras 48 a 50, verifica-se que com o aumento da concentração de MeOH na corrente de alimentação ao reator, a conversão deste reagente tende a aumentar, independentemente da razão Mo/Fe utilizada em cada um dos catalisadores aplicados neste estudo. Contudo, verifica-se ainda que este aumento de conversão de MeOH é mais sensível para temperaturas de 200 °C.

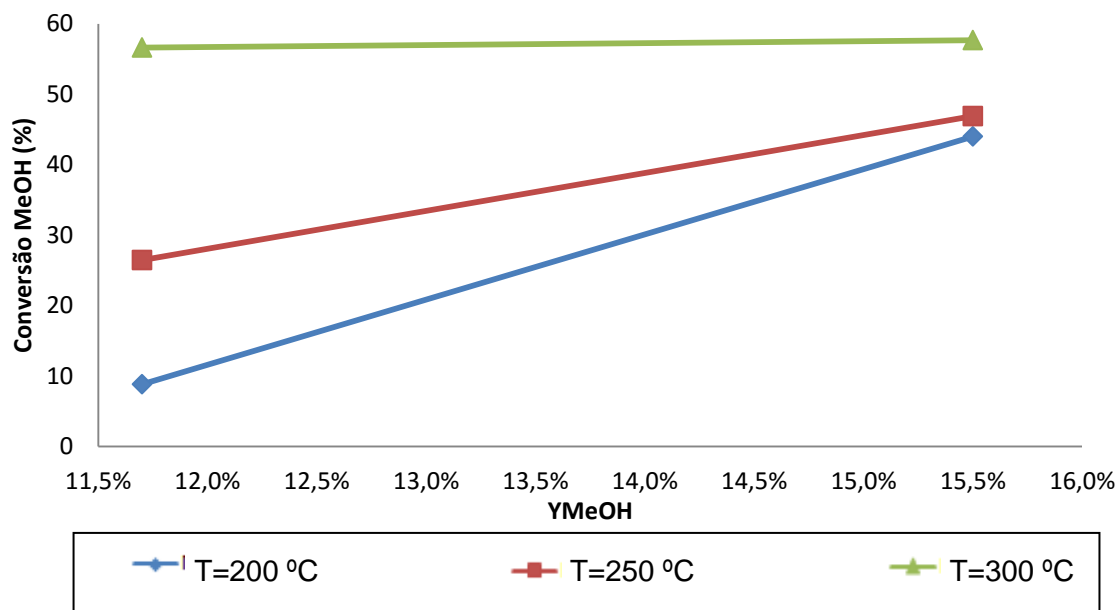


Figura 48- Influência da % de MeOH na alimentação do reator sobre a conversão de MeOH para as diferentes temperaturas em estudo. Catalisador de Mo/Fe=1,50 (50,0% SiO₂).

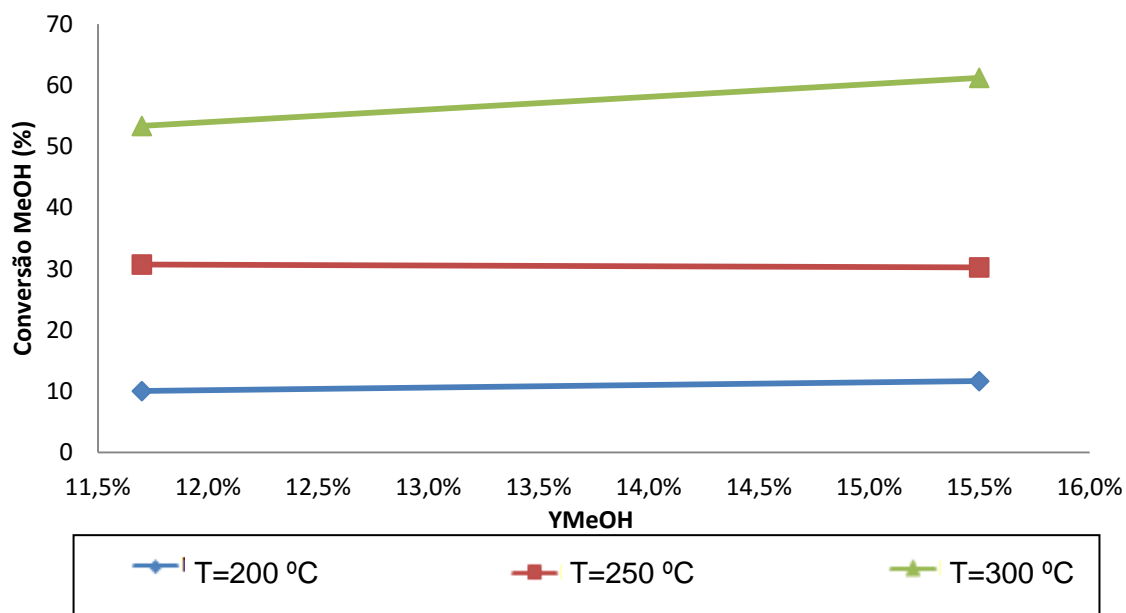


Figura 49- Influência da % de MeOH na alimentação do reator sobre a conversão de MeOH para as diferentes temperaturas em estudo. Catalisador de Mo/Fe=2,00 (50,0% SiO₂).

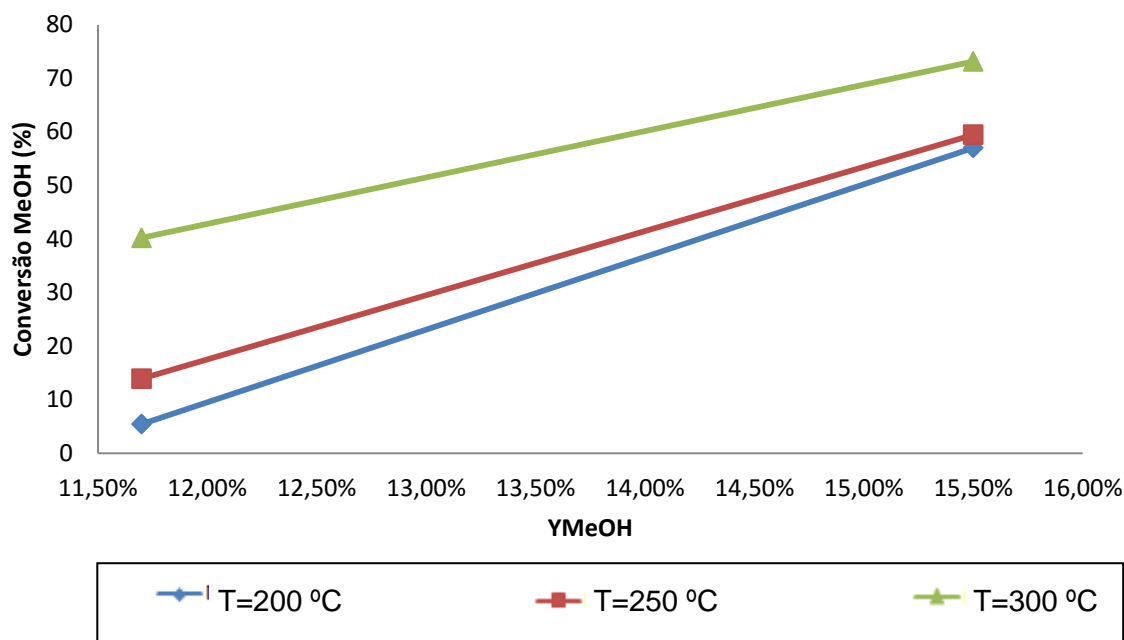


Figura 50- Influência da % de MeOH na alimentação do reator sobre a conversão de MeOH para as diferentes temperaturas em estudo. Catalisador de Mo/Fe=3,00 (50,0% SiO₂)

Do ponto de vista de seletividades em DMM e DME, é possível constatar pela observação das figuras 51 a 53, que também estas são influenciadas pelo aumento da concentração de MeOH na corrente de alimentação.

Relativamente à seletividade em DMM, é possível constatar pela observação das figuras referidas anteriormente, que independentemente do catalisador utilizado a sua seletividade em DMM tende a diminuir com o aumento da quantidade de MeOH na corrente de alimentação ao reator. Por outro lado, dos estudos realizados, é possível ainda observar que este aumento da concentração de MeOH, tem uma maior influência na seletividade de DMM para temperaturas de reação baixas. Assim, quando maior a temperatura de reação, menor é a diferença de seletividade em DMM (200 °C > 250 °C > 300 °C). Contudo, este comportamento não foi observado para todos os catalisadores. Tal como é visível na figura 52, o catalisador de Mo/Fe=2,00 (50,0% SiO₂), não respeita o comportamento dos demais catalisadores quando são utilizadas temperaturas de 200 °C. Neste caso, a seletividade em DMM aumenta com o aumento da concentração de MeOH.

No que respeita à seletividade em DME, o comportamento deste tipo de compostos catalíticos é muito diferente face à seletividade em DMM, podendo mesmo ser possível assumir que o comportamento é o inverso.

Através da visualização das figuras 51 a 53, verifica-se que o comportamento dos catalisadores utilizados é diferente no que respeita à seletividade em DME. Pela observação destas figuras é possível constatar que para os catalisadores com mais molibdénio ($\text{Mo/Fe}=3,00$) a seletividade em DME aumenta significativamente com o aumento da concentração de MeOH na alimentação ao reator. Isto acontece quando são utilizadas temperaturas baixas ($200\text{ }^{\circ}\text{C}$). Com a utilização de temperaturas de reação elevadas ($250\text{--}300\text{ }^{\circ}\text{C}$) a seletividade em DME tende a diminuir. Por outro lado, com a utilização de catalisadores com pouco molibdénio ($\text{Mo/Fe}=1,50$), também se verifica um aumento de seletividade em DME com o aumento do teor em MeOH na corrente de alimentação. Contudo, este aumento de seletividade é favorecido com a utilização de temperaturas reacionais elevadas ($300\text{ }^{\circ}\text{C}$). Com a utilização de temperaturas baixas ($200\text{ }^{\circ}\text{C}$) a seletividade em DME tende a diminuir com o aumento da concentração de MeOH.

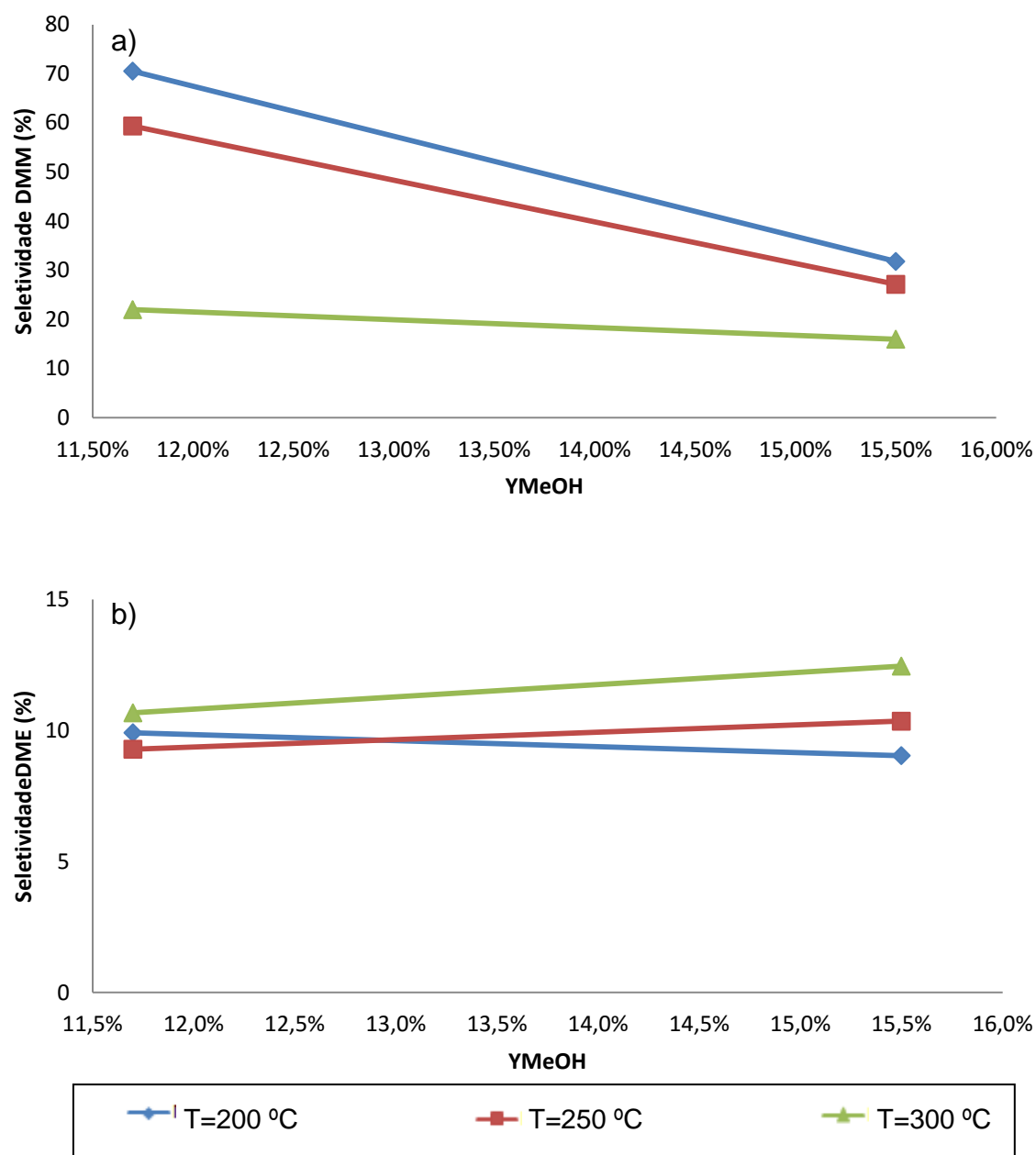


Figura 51- Influência da % de MeOH na alimentação do reator sobre a seletividade em DMM (a) e DME (b) para as diferentes temperaturas em estudo. Catalisador Mo/Fe=1,50 (50,0% SiO₂).

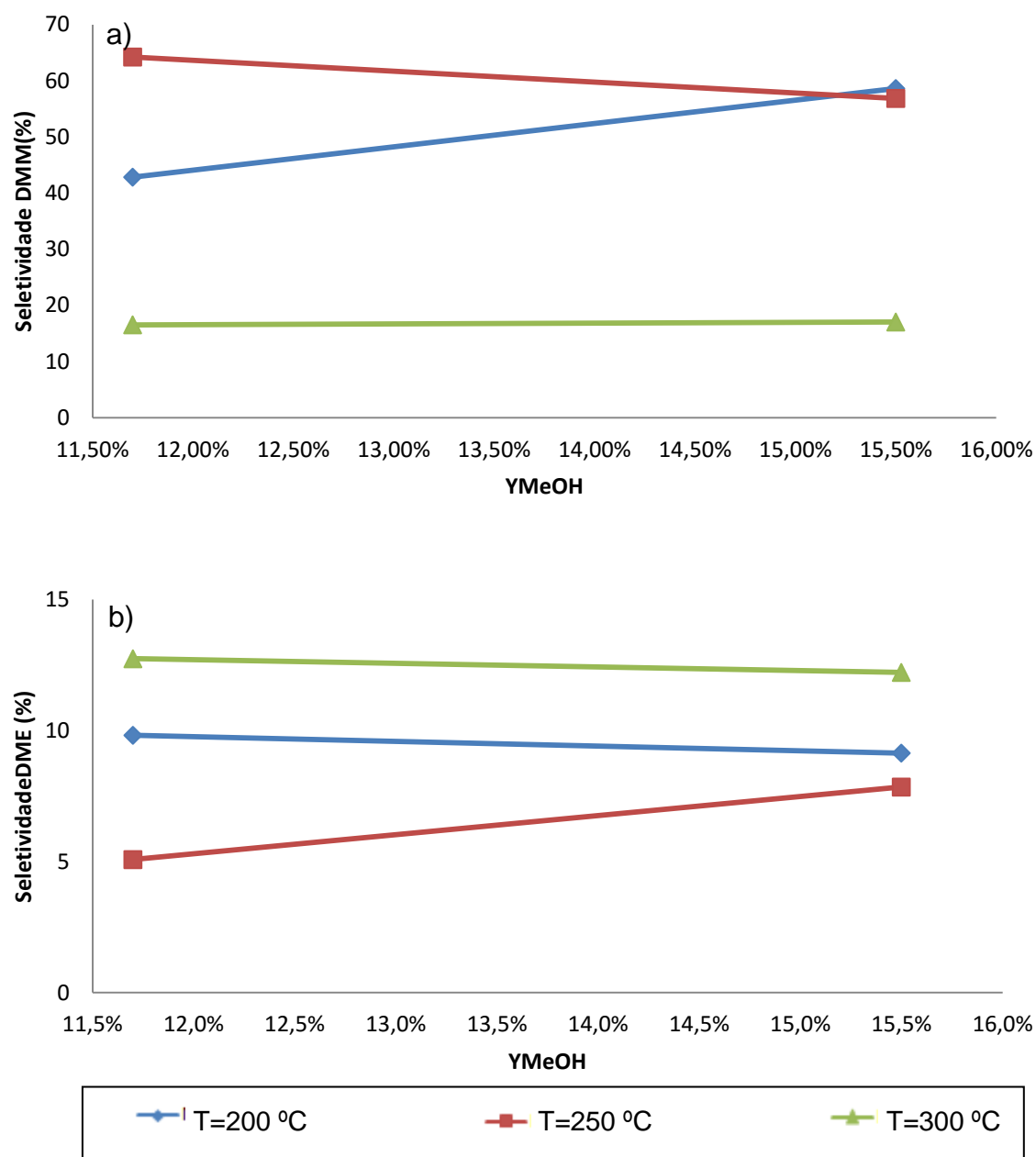


Figura 52-Influência da % de MeOH na alimentação do reator sobre a seletividade em DMM (a) e DME (b) para as diferentes temperaturas em estudo. Catalisador Mo/Fe=2,00 (50,0% SiO₂).

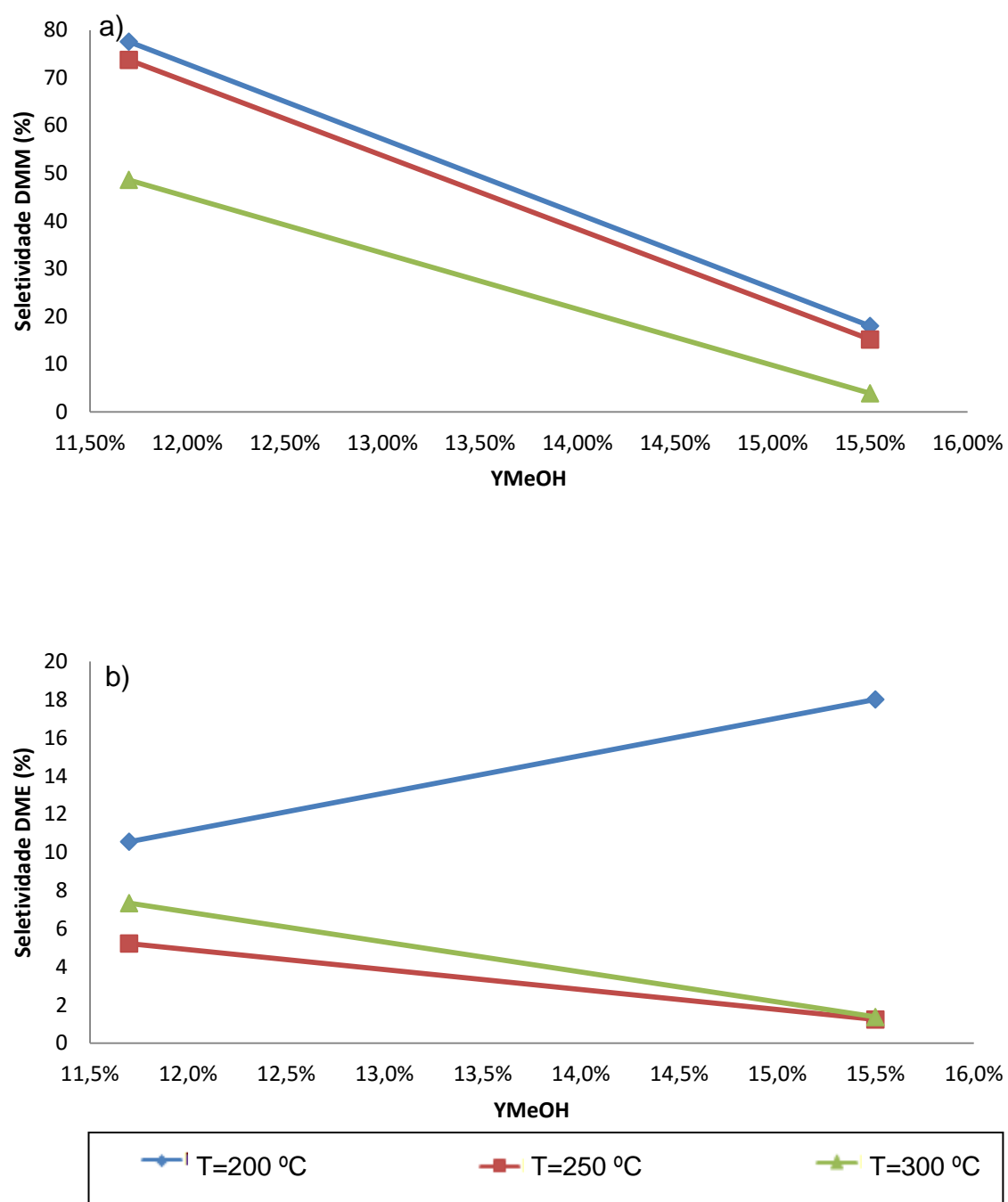


Figura 53- Influência da % de MeOH na alimentação do reator sobre a seletividade em DMM (a) e DME (b) para as diferentes temperaturas em estudo. Catalisador Mo/Fe=3,00 (50,0% SiO₂).

IV.3- Catalisadores com Propriedades Ácidas- Montmorillonite com Tratamentos Ácidos

Tal como se sabe, os catalisadores heterogêneos com propriedades ácidas são cada vez mais estudados no processo de obtenção de DME. Contudo, por vezes, este tipo de catalisadores não exibe qualquer tipo de atividade. Assim, é de grande importância o estudo de variáveis que possam influenciar a sua atividade catalítica.

A Montmorillonite KSF, é um composto natural que exibe boas propriedades ácidas, e como tal, pode ser utilizado como catalisador em algumas reações que sejam catalisadas por ácidos. Assim, no decorrer deste trabalho, testou-se este tipo de catalisador fresco e dopado com diferentes ácidos (Tabela 16), de forma a testar a sua atividade no processo de desidratação de metanol.

Tabela 16- Resultados obtidos com os catalisadores de Montmorillonite dopados com diferentes ácidos minerais (H_2SO_4 , HNO_3 , HCl) para as diferentes temperaturas em estudo.

Catalisador	Temperatura (°C)	Seletividade (%)				
		Conv. MeOH (%)	FA	DME	MF	DMM
Montmorillonite KSF	200	4,03	5,28	53,3	0,00	41,4
	300	16,9	0,79	92,1	0,00	7,10
	400	49,9	4,17	89,9	0,00	5,87
KSF- H_2SO_4 12,0%; 2h; T. Ebulição	200	5,94	7,44	51,6	0,00	40,9
	300	41,2	1,48	98,5	0,00	0,00
	400	72,4	4,33	95,7	0,00	0,00
KSF- HNO_3 15,0% 2h; T. Ebulição	200	6,81	4,69	61,6	0,00	33,7
	300	31,5	0,37	99,6	0,00	0,00
	400	66,9	4,40	95,6	0,00	0,00
KSF-HCl 9,00%; 1h; T. Ambiente	200	5,00	5,08	55,8	0,00	39,1
	300	30,2	0,98	96,3	0,00	2,70
	400	66,8	3,91	96,1	0,00	0,00

IV.3.1- Efeito da Temperatura Reacional

Ao longo dos ensaios de temperatura foram testados catalisadores de Montmorillonite dopados com diferentes ácidos (Tabela 16). Estes ensaios foram realizados nas condições designadas de *Standard*.

Do ponto de vista do efeito da temperatura, estes catalisadores foram testados a três temperaturas diferentes, de forma a estudar o efeito da temperatura de reação na atividade deste tipo de compostos.

IV.3.1.1- Conversão de MeOH

Do ponto de vista da conversão de MeOH ao longo do processo (Figura 54), rapidamente se verifica que independentemente do catalisador utilizado, a conversão de reagente (MeOH) aumenta com o aumento da temperatura. Contudo, com a utilização do catalisador de montmorillonite dopado com H_2SO_4 a 12,0%, a conversão de MeOH é mais acentuada, atingindo um valor máximo de 72,4%.

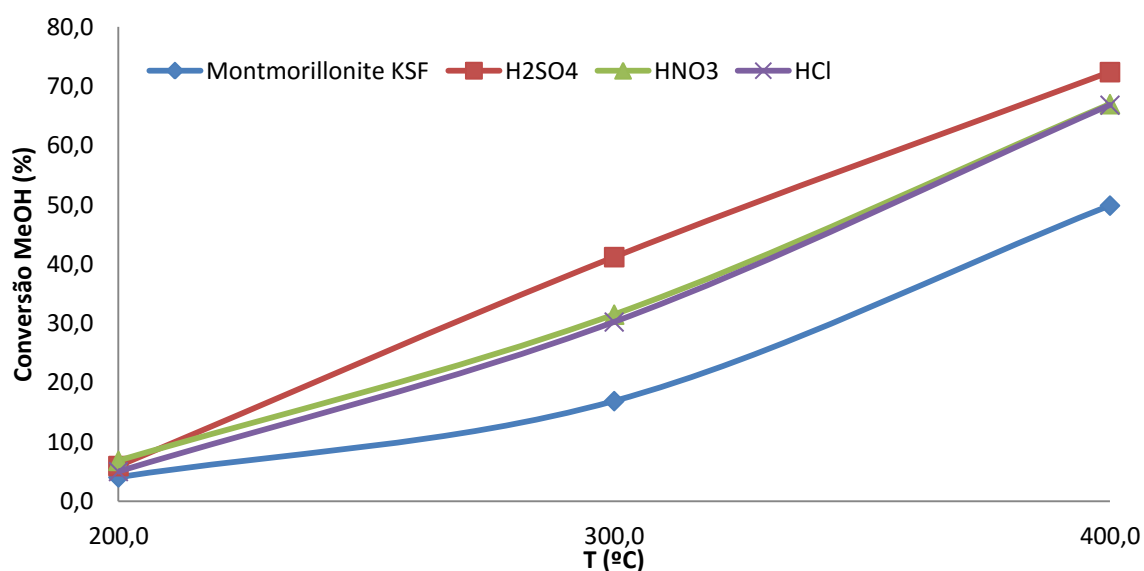


Figura 54- Representação dos resultados de conversão de MeOH para cada um dos catalisadores de Montmorillonite utilizados.

IV.3.1.2- Seletividade Catalítica

Do ponto de vista da influência da temperatura reacional sobre a seletividade em DME, é possível verificar através da figura 55 que o catalisador que exibe melhores seletividade em DME é o catalisador de Montmorillonite dopado com HNO_3 15,0%, quando sujeito a uma temperatura reacional de 300 °C, atingindo um valor de 99,6%.

Embora se tenha verificado através da figura 54 que a conversão de MeOH é tanto maior quanto maior for a temperatura reacional, o mesmo não acontece no caso da seletividade em DME. Pela observação da figura 55, rapidamente se verifica que independentemente do catalisador utilizado a temperatura reacional que exibe melhores resultados em DME é 300 °C.

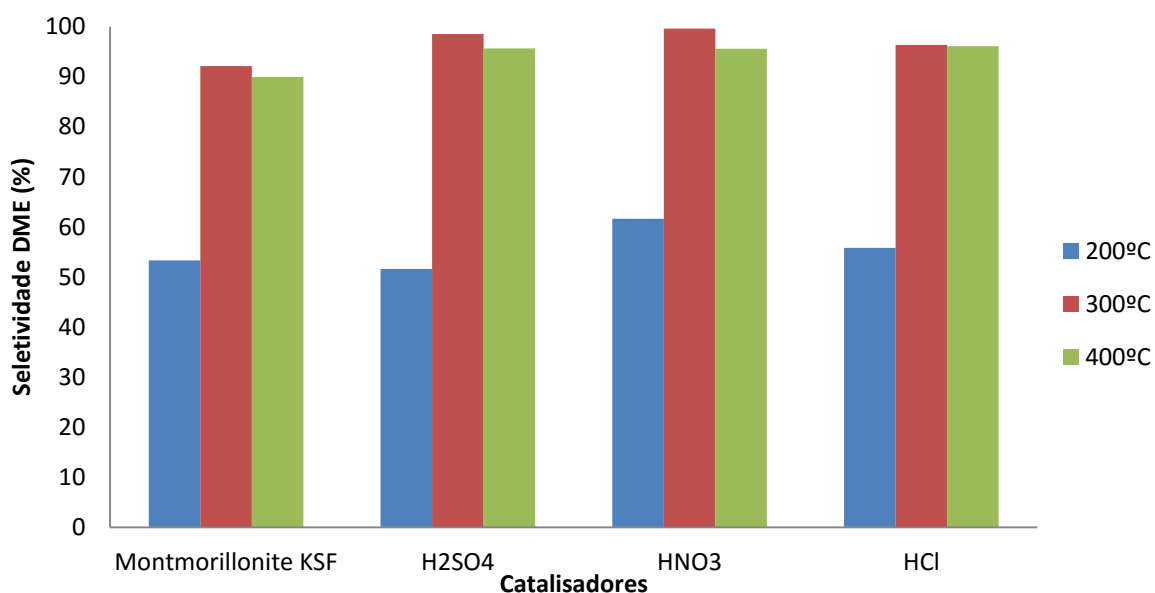


Figura 55- Comparação de resultados para seletividade em DME para cada um dos catalisadores de Montmorillonite utilizados e para cada uma das temperaturas estudadas.

IV.3.1.3- Rendimento dos Diferentes Catalisadores em DME

Tendo em conta a conversão de MeOH e a seletividade de produtos, facilmente se determinam os rendimentos (η) em cada um dos produtos. Assim, tendo em conta a expressão utilizada para a determinação dos rendimentos (10) em cada um dos produtos, verifica-se pela observação da figura 56, que aquele que melhor rendimento exhibe em DME, é o catalisador de H_2SO_4 quando utilizada a temperatura de 400°C ($\eta = 69,2\%$).

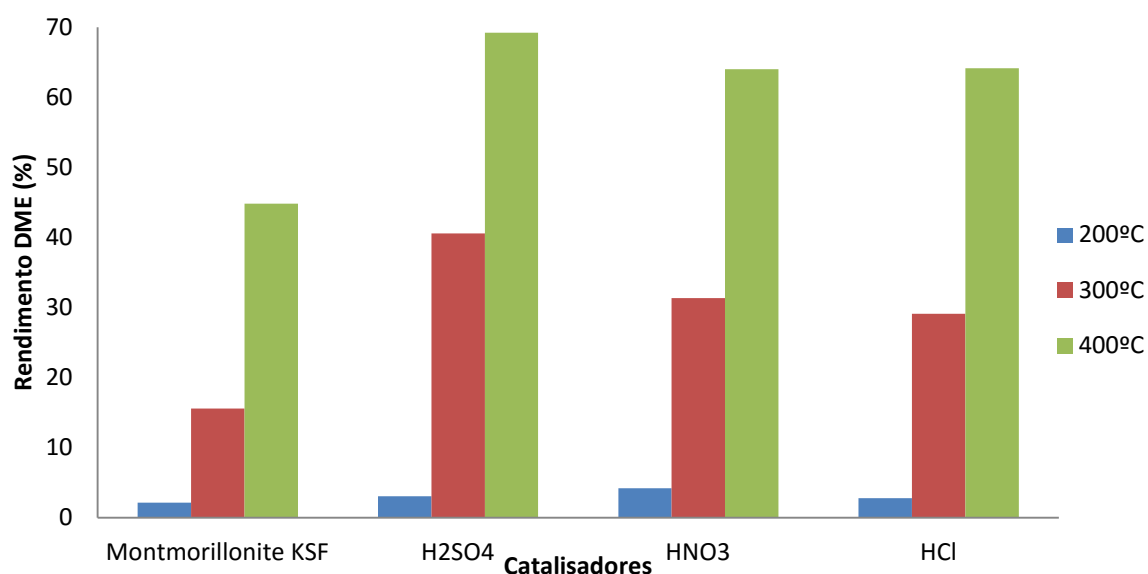


Figura 56- Comparação de resultados de rendimento em DME para cada um dos catalisadores de Montmorillonite utilizados, e para cada uma das temperaturas estudadas.

IV.3.2- Efeito da Pressão Parcial de Metanol

O estudo do efeito da concentração de MeOH foi realizado de forma a verificar o comportamento catalítico quando sujeito a condições diferentes das definidas como *standard*. Para tal, realizaram-se ensaios catalíticos com diferentes composições de MeOH em ar, onde foram utilizadas as seguintes composições:

- Y_{MeOH} : 11,7%;
- Y_{MeOH} : 15,5%.

Para este estudo foi selecionado o catalisador que melhores resultados catalíticos exibiu quando sujeitos às condições *standard* no estudo do efeito da temperatura, ou seja, o catalisador de Montmorillonite KSF quando dopado com H₂SO₄ a 12,0%.

De acordo com a figura 57, a conversão de MeOH para este catalisador diminui com o aumento da concentração de MeOH na corrente de alimentação ao reator, sendo o aumento mais sensível para temperaturas de reação de 300 °C. Do ponto de vista de seletividades, verifica-se ainda pela figura 58, que a seletividade em DMM e DME tem um comportamento inverso, ou seja, enquanto a seletividade destes catalisadores diminui para DME com o aumento da concentração de MeOH, o mesmo não acontece em termos de seletividade em DMM.

Tabela 17- Resultados obtidos com o catalisador de Montmorillonite dopado com H₂SO₄ para diferentes concentrações de MeOH e diferentes temperaturas de reação.

Y _{MeOH}	Temperatura (°C)	Conv. MeOH (%)	Seletividade (%)			
			FA	DME	MF	DMM
11,70%	200	5,94	7,44	51,6	0	40,9
	300	41,2	1,48	98,5	0	0
	400	72,4	4,33	95,7	0	0
15,50%	200	5,37	13,5	33,4	0	53,1
	300	24,7	2,47	90,8	0	6,70
	400	65,1	3,08	93,1	0,89	1,67

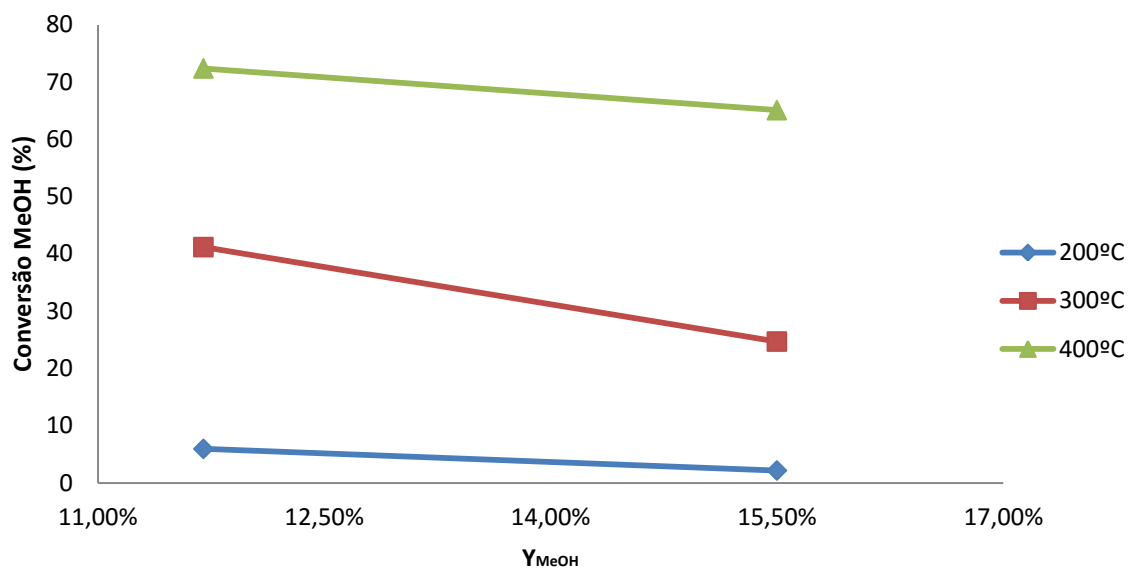


Figura 57- Influência da % de MeOH na alimentação do reator sobre a conversão de MeOH para as diferentes temperaturas em estudo.

Para este catalisador, e para a temperatura mais baixa ensaiada verifica-se que a seletividade em DMM sofre um acréscimo significativo com a concentração em MEOH.

Relativamente á seletividade nos restantes produtos de reação (FA e MF), verifica-se através da tabela 17, que estes sofrem um ligeiro aumento de produção com o aumento da concentração em MEOH.

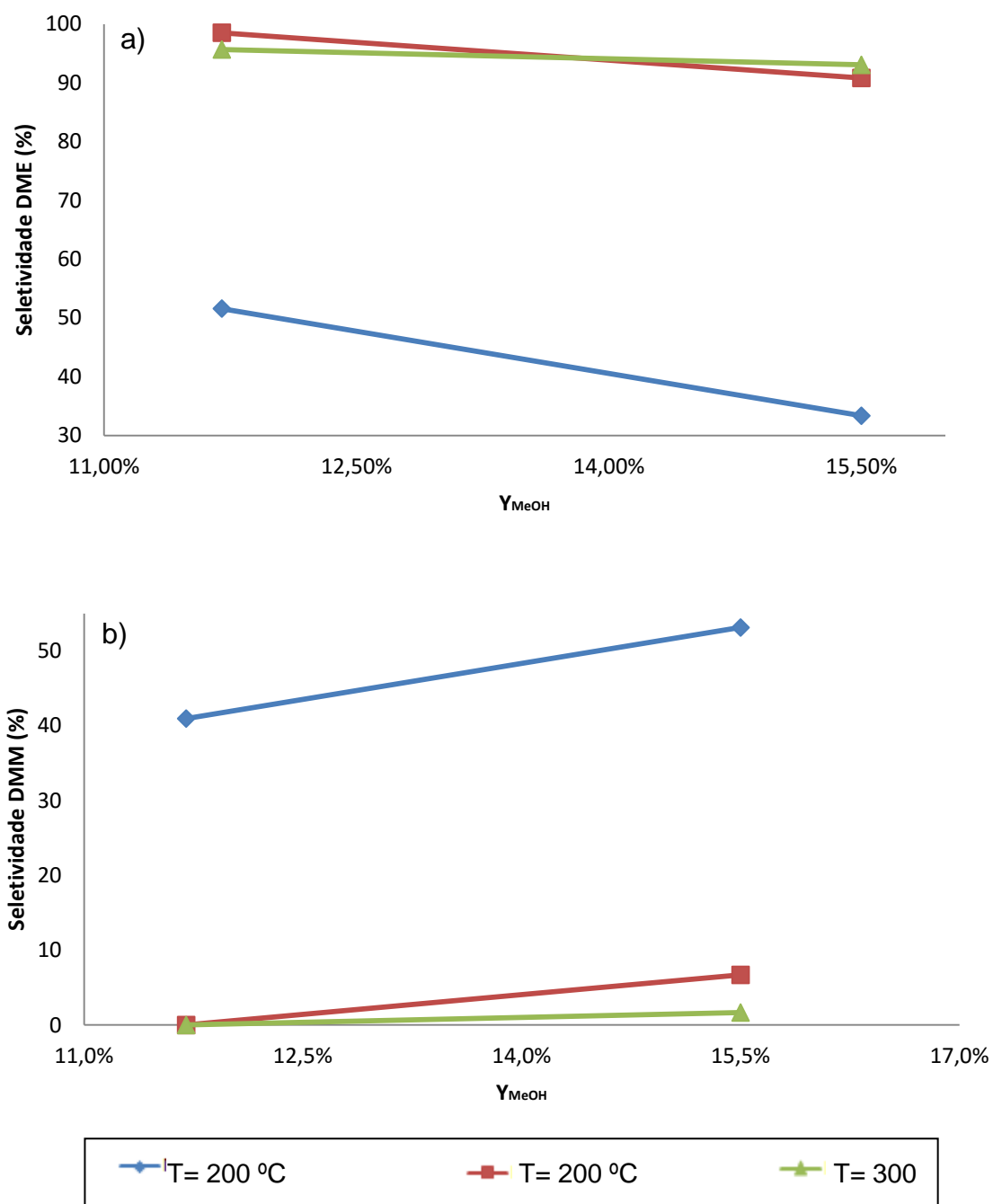


Figura 58- Influência da % de MeOH na alimentação do reator sobre a seletividade em DME (a) e DME (b) para as diferentes temperaturas em estudo.

IV.4- Outros Catalisadores

Durante o estudo do processo de oxidação de metanol a DMM e DME, foram aplicados e testados uma serie de catalisadores diferentes daqueles que tem vindo a ser tratados nos capítulos anteriores. Contudo, do conjunto de catalisadores testados e aplicados, os catalisadores que melhores resultados exibiram em termos de DMM e DME foram os catalisadores de MoFeO (molibdatos de ferro) e os catalisadores de montmorillonite dopados com diferentes ácidos minerais.

Para além dos catalisadores acima referidos, foram ainda testados os seguintes compostos catalíticos:

- $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$;
- $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$;
- $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$;
- $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2\text{-SO}_4^{2-}$;
- Mo/TiO_2 ;
- Montmorillonite dopada com Fe;
- $\text{Mo}+\text{NH}_3\text{PO}_4$;

Uma vez que os resultados obtidos com estes compostos catalíticos não foram considerados relevantes em termos de DMM e DME, estes resultados encontram-se registados nas tabelas A.6 a A.10 (Anexos).

Capítulo V- Conclusões e Perspetivas Futuras

V.1- Conclusões

Ao longo deste trabalho, o principal objetivo consistiu na síntese de catalisadores com propriedades ácidas e redox possíveis de serem aplicados no processo de oxidação/desidratação seletiva de MeOH para obtenção de dois biocombustíveis muito promissores, o DMM e o DME.

Após a sua síntese, e de forma a estudar as suas propriedades, foram estudadas algumas variáveis processuais ao longo do trabalho. Dessas variáveis, podemos destacar essencialmente a temperatura reacional e a composição da mistura de alimentação, sobre a seletividade de produtos, conversão de MeOH e rendimento. Posto isto, foi possível extrair as seguintes conclusões para cada um dos catalisadores:

Catalisadores de FeMo

Através dos estudos realizados, é possível afirmar que os catalisadores de molibdénio e ferro são catalisadores que apresentam alguma atividade na reação de oxidação catalítica de MeOH para obtenção de DMM.

- Com os estudos do efeito de temperatura reacional, é possível constatar que quanto maior a temperatura de reação, maior a conversão de MeOH;
- Os catalisadores sintetizados em laboratório apresentam boas propriedades redox, uma vez que se observa formação de produtos que se obtêm nestas condições. Contudo, do ponto de vista de propriedades ácidas, o mesmo não se verifica, visto estes compostos apresentarem ser mais seletivos para produtos de oxidação. Isto leva a concluir que os catalisadores sintetizados apresentam boas propriedades redox. A excelente prova disso é o facto de se obter FA. Aqui, é de salientar ainda que os catalisadores com maior quantidade de SiO_2 , apresentam melhores resultados catalíticos face aos que tem menor quantidade de SiO_2 . Isto deve-se ao facto de haver maior área superficial, e assim ser gerada uma maior acidez superficial. Desta forma, os catalisadores com mais SiO_2 são mais seletivos para DMM;
- Do ponto de vista da temperatura reacional sobre a seletividade catalítica, é possível constatar que a seletividade em DMM é potenciada com temperaturas elevadas. Contudo, isto acontece até um determinado valor de temperatura. A partir desse mesmo valor (250 °C), as temperaturas elevadas traduzem-se num aumento de

seletividade em FA e diminuição de seletividade em DME. Assim, podemos afirmar que as temperaturas elevadas potenciam propriedades redox;

- Relativamente á concentração de MeOH na corrente de alimentação, é possível constatar que o aumento da mesma, leva a diminuição drástica da atividade do catalisador;
- Quanto á composição destes catalisadores, é possível constatar que os compostos com mais Mo aparentam ser mais ativos;
- Por fim, e do ponto de vista de caracterização catalítica, podemos ainda afirmar que os compostos sintetizados são de facto molibdatos de ferro, uma vez que os espectros de FTIR obtidos apresentam bandas características destes compostos. No que respeita á técnica de DRX, também estes resultados permitem afirmar que os compostos tem na sua constituição fases de MoO_3 e de $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$.

Catalisadores de Montmorillonite KSF

Através dos estudos realizados, é possível afirmar que os catalisadores de montmorillonite KSF são excelentes catalisadores no processo de desidratação catalítica de MeOH para obtenção de DME.

- Do ponto de vista da influência de temperatura reacional, é possível constatar que quanto maior a temperatura, maior a conversão de reagente e também maior a seletividade em DME. Assim, podemos afirmar que a utilização de temperaturas elevadas parece ativar as propriedades ácidas do catalisador;
- Relativamente ainda às suas propriedades, podemos afirmar que estes compostos com ou sem dopagem com ácidos orgânicos, possuem excelentes propriedades ácidas. Isto é confirmado pelo facto de exibirem excelentes seletividades em, produtos de desidratação, mais propriamente o DME;
- No que respeita ao tratamento ácido realizado, podemos concluir que quanto maior a permuta de iões metálicos por iões H^+ , maior a seletividade em DME. Contudo, dos resultados obtidos, é possível constatar que o tratamento com H_2SO_4 a 12,0% é o que permite obter melhores rendimentos em DME;
- Quanto á sua caracterização, é possível verificar a existência de bandas características da montmorillonite encontradas na bibliografia.

V.2- Perspetivas Futuras

Apesar das boas propriedades apresentadas para os catalisadores nas condições estudadas, ressalta a necessidade de ainda explorar outros pontos que se consideram importantes:

- Aplicar técnicas de caracterização aos catalisadores sintetizados para perceber de facto a sua constituição e assim explicar melhor as suas propriedades (Raman, B.E.T, Espectroscopia de Mossbauer, SEM);
- Estudar a influência do tempo de contacto na atividade catalítica de cada uma das classes de catalisadores sintetizados, e assim perceber a sua importância;
- Estudar a influência do tratamento ácido de catalisadores de Montmorillonite, através da utilização de diferentes quantidades de iões H^+ em solução, de forma a perceber quais os limites de utilização de dopagem para a obtenção de DME;
- Realizar estudos no que respeita á temperatura e tempo de calcinação dos catalisadores, de forma a perceber a influência destes parâmetros na atividade catalítica;
- Outra das coisas que se considera de elevada importância é o estudo da desativação de catalisadores. Assim, este seria um ótimo parâmetro de estudo de forma a ser possível perceber se este tipo de catalisadores perde ou não as suas propriedades catalíticas.

Referências Bibliografia

- [1]-** Amador, J. Produção e Consumo de Energia em Portugal: Factos Estilizados, BP Portugal, Verão de 2014.
- [2]** Lavado, A. L., Os atuais desafios da energia. Implementação e utilização das energias renováveis, Dissertação para obtenção do grau de mestre em Ciências e Tecnologias do Ambiente, FCUL, 2009.
- [3]-** BP Statistical Review of World Energy, BP, Junho de 2014.
- [4]-** B.Kamm , M.Kamm, Principles of Biorrefinaries, Appl.Microbiol Biotechnol, 2004, 64, 137-145.
- [5]-** Bastos V., Biorrefinarias, biocombustíveis e química renovável: revolução tecnológica e financiamento, 2012.
- [6]-** Borges, F. C., Trierweiler, J.O., Revisão de Biorrefinarias e Propostas de modelo com estrutura descentralizada, Seminário de Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2009.
- [7]-** Olah, G., Towards Oil Independence Through Renewable Methanol Chemistry, Angew. Chem. Int., 2013, 52, 104-107.
- [8]-** Nunes, G., Caracterização de pilha de combustível de hidrogénio e monitorização de célula individual, Dissertação para a obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Mecânica, IST, Lisboa, 2010.
- [9]-** Carrete, L., Friedrich, K.A., Stimming, U., Fuel Cells- Fundamentals and Applications, Fuel Cells, 2001.
- [10]-** Borrego, C., Lopes. M, Ribeiro, I., Carvalho, A., As alterações climáticas: uma realidade transformada em desafio, CESAM e Departamento de Ambiente e Ordenamento, Universidade de Aveiro, dezembro de 2009.
- [11]-** Emissões de gases com efeito de estufa pela agricultura, Governo de Portugal.
- [12]-** Gomes J., Panorâmica Sobre as Alterações Climáticas, Energia e Alterações Climáticas- Curso de Formação, Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, Lisboa, 2015.
- [13]-** Earth System Research Laboratory, National Oceanic & Atmospheric Administration, The Earth's Atmosphere, 2009, Consultado a 17 de Março da 2015:

[14]- Ramalho, A., Estudo e otimização de uma pilha de combustível de pequena potência (10W) e sua integração em equipamento portátil, Trabalho Final de Mestrado para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Mecânica, ISEL, Lisboa, 2013.

[15]- Governo de Portugal, Ministério da Economia e do Emprego, Relatório de Monitorização da Segurança de Abastecimento do Sistema Elétrico Nacional 2013-2030, Portugal, Março de 2013.

[16]- Demirbas, A., Biodiesel production from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical methanol transesterification methods, *Progress in Energy and Combustion Science*, 2005, 31, 466–487.

[17]- Saka, S., Clean and Green Supercritical Fluid Science for Biomass to Fuels and Chemicals, The 2nd Joint International Conference on “Sustainable Energy and Environment (SEE 2006)”, Bangkok, Thailand, 2006.

[18]- Brás A., Miranda F., Hipólito L., Dias L., Biomassa e produção de energia, Direcção Regional de Agricultura de Entre Douro e Minho.

[19]- Espinosa R., López J., Manzanera M., Bioresources for Third-Generation Biofuels, *Biofuel's Engineering Process Technology*, INTECH, 2011, ISBN 978-953-307-480-1, Capítulo 6.

[20]- Rosa, M. F., Situação atual dos biocombustíveis e perspectivas futuras. INETI, Departamento de Energias Renováveis, *Gazeta de Física*, 2006.

[21]- National Geographic, Fuel Cells- Energy Source of the Future, Consultado a 21 de Novembro de 2014:

<http://environment.nationalgeographic.com/environment/global-warming/fuel-cell-profile/>

[22]- Chetty, R., Scott, K., Dimethoxymethane and trimethoxymethane as alternative fuels for fuel cells, *Journal of Power Sources*, 2007, 173, 166–171.

[23]- Soares, A., Portela, M., e Kiennemann, A., Methanol Selective Oxidation to Formaldehyde over Iron-Molybdate Catalysts, *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, 2004, 47, 125-174.

[24]- Gornay, J., Secordel, X., Capron, M., Tesquet, G., Fongarland, P., Payen, E., Dubois, J., Dumeignil, F., Direct Synthesis of 1,1-dimethoxymethane from Methanol by Minor Modification of the Formaldehyde Production Process over FeMo Catalysts, *Oil & Gas Science and Technology*, 2010, 65, 751-762.

- [25]-** ZHAO, H., Sulfated vanadia-based and titania-based catalysts for selective oxidation of methanol to dimethoxymethane (DMM), Tese de Doutouramento, Universidade de Lyon, França, 2010.
- [26]-** Carretier, E., Moulin, Ph., Beaujean, M., Charbit, F., Purification and dehydration of methylal by pervaporation, *Journal of Membrane Science*, 2003, 217, 159-171.
- [27]-** Thavornprasert, K., Caprona, M., Duhamela, L., Gardolla, O., Trentesaux M., Mamede, A., Faye, G., Touati, N., Vezina, H., Dubois, J., Couturier, J., Dumeignil, F., Highly productive iron molybdate mixed oxides and their relevant catalytic properties for direct synthesis of 1,1-dimethoxymethane from methanol, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, 145, 126-135.
- [28]-** Kaicheva, V., Popova, G., Chesalova, Y., Saraev, A., Zemlyanov, D., Beloshapkin, S., Knop-Gericke, A., Schlögl, R., Andrushkevich, T., Bukhtiyarov, V., Selective oxidation of methanol to form dimethoxymethane and methyl formate over a monolayer V_2O_5/TiO_2 catalyst, 2014, 311, 59-70.
- [29]-** Gornay, J., Sécordel, X., Tesquet, G., Ménorval, B., Cristol, S., Fongarland, P., Capron, M., Duhamel, L., Payen, E., Dubois, J., Dumeignil, F., Direct conversion of methanol into 1,1-dimethoxymethane: remarkably high productivity over an FeMo catalyst placed under unusual conditions, *Green Chem.*, 2010, 12, 1722-1725.
- [30]-** Lu, X., Qin, Z., Dong, M., Zhu, H., Wang, G., Zhao, Y., Fan, W., Wang, J., Selective oxidation of methanol to dimethoxymethane over acid-modified V_2O_5/TiO_2 Catalysts, *Fuel*, 2011, 90, 1335-1339.
- [31]-** Liu, H., Gao, H., Ma, Y., Gao, Z., Eli, W., Synthesis of High-Purity Methylal via Extractive Catalytic Distillation, *Chemical Engineering & Technology*, 2012, 35, 841-846.
- [32]-** Zhang, X., Zhang, S., Jian, C., Synthesis of methylal by catalytic distillation, *Chemical Engineering Research and Design*, 2011, 89, 573-580.
- [33]-** Routray, K., Zhou, W., Kiely, C., Grunert, W., Wachs, I., Origin of the synergistic interaction between MoO_3 and iron molybdate for the selective oxidation of methanol to formaldehyde, *Journal of Catalysis*, 2010, 275, 84-98.
- [34]-** Soares, A., Oxidação selectiva do metanol a formaldeído com óxidos mistos de molibdénio e ferro: Influência de dopantes de carácter alcalino e ácido no comportamento catalítico de um catalisador industrial, Trabalho Final de Mestrado para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química, IST, Lisboa, 1990.

- [35]-** Soares, A., Portela, M., Kiennemann, A., Iron molybdates for selective oxidation of metanol: Mo excess effects on the deactivation behaviour, *Catalysis Communications*, 2001, 2, 159-164.
- [36]-** Faye, J., Capron, M., Takahashi, A., Paul, S., Katryniok, B., Fujitani, T., Dumeignil, F., Effect of oxomolybdate species dispersion on direct methanol oxidation to dimethoxymethane over MoO_x/TiO₂ catalysts, *Energy Science & Engineering*, 2015, 3, 115-125.
- [37]-** Wachs, I., Catalysis science of supported vanadium oxide catalysts, *Dalton Transactions*, 2013, 42, 11762-11769.
- [38]-** Zhao, H., Bennici, S., Cai, J., Shen, J., Auroux, A., Influence of the metal oxide support on the surface and catalytic properties of sulfated vanadia catalysts for selective oxidation of methanol, 2010, 274, 259-272.
- [39]-** Sun, Q., Fu, Y., Liu, J., Auroux, A., Shen, J., Structural, acidic and redox properties of V₂O₅-TiO₂-SO₄²⁻ catalysts, *Applied Catalysis*, 2008, 334, 26-34.
- [40]-** Chen, S., Wang, S., Ma, X., Gong, J., Selective oxidation of methanol to dimethoxymethane over bifunctional VO_x/TS-1 catalysts, *Chem.Communications*, 2011, 47, 9345-9347.
- [41]-** Wachs, I., Weckhuysen, B., Structure and reactivity of surface vanadium oxide species on oxide supports, *Applied Catalysis A: General*, 1997, 157, 67-90.
- [42]-** Doura, K., Tuning Bifunctional Surface Redox-Acid Sites for Enhanced Catalytic Performance, Tese de Doutorado, Lehigh University, 2011.
- [43]-** Rodella, C., Mastelaro, V., Structural characterization of the V₂O₅/TiO₂ system obtained by the sol-gel method, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2003, 64, 833- 839.
- [44]-** Zhao, Y., Qin, Z., Wang, G., Dong, M., Huang, L., Wua, Z., Fan, W., Wang, J., Catalytic performance of V₂O₅/ZrO₂-Al₂O₃ for methanol oxidation, *Fuel*, 2013, 104 22-27.
- [45]-** Wang, T., Meng, Y., Zeng, L., Gong, J., Selective oxidation of methanol to dimethoxymethane over V₂O₅/TiO₂-Al₂O₃ catalysts, *Science China Press and Springer*, 2015.
- [46]-** Arantes, A., Bianchi, M., Heteropoliácidos: Utilização na Produção de Biodiesel e Bioetanol e Reaproveitamento de Glicerol, *Revista Virtual de Química*, 2013, 5, 959-972.

- [47]-** Songa, I., Barteau, M., Redox properties of Keggin-type heteropolyacid (HPA) catalysts: effect of counter-cation, heteroatom, and polyatom substitution, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2004, 212, 229–236.
- [48]-** Kim, H., Park, D., Park, S., Jung, J., Lee, S., Song, I., Preparation, characterization, and catalytic activity of $\text{H}_5\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}$ immobilized on nitrogen-containing mesoporous carbon ($\text{PMo}_{10}\text{V}_{2/\text{N}}\text{-MC}$) for selective conversion of methanol to dimethoxymethane, *Korean J. Chem. Eng.*, 2009, 26, 660-665.
- [49]-** Liu, H., Inglesia, E., Effects of support on bifunctional methanol oxidation pathways catalyzed by polyoxometallate Keggin clusters, *Journal of Catalysis*, 2004, 223, 161-169.
- [50]-** Liu, H., Iglesia, H., Selective One-Step Synthesis of Dimethoxymethane via Methanol or Dimethyl Ether Oxidation on $\text{H}_{3+n}\text{V}_n\text{Mo}_{12-n}\text{PO}_4$ Keggin Structures, *J. Phys. Chem. B* 2003, 107, 10840-10847.
- [51]-** Júnior, W., J. Aplicações dos heteropoliácidos do tipo Keggin à acilação de Friedel-Crafts e à síntese de chalconas, Tese de Pós –Graduação, Universidade Federal da Bahia, Salvador-Bahia, 2008.
- [52]-** Tatibouet, J., Methanol oxidation as a catalytic surface probe, *Applied Catalysis A: General*, 1997, 148, 213-252.
- [53]-** Nikonova, O., Capron, M., Fang, G., Faye, J., Mamede, A., Duhamel, L., Dumeignil, F., Seisenbaeva, G., Novel approach to rhenium oxide catalysts for selective oxidation of methanol to DMM, *Journal of Catalysis*, 2011, 279, 310–318.
- [54]-** Yuan, Y., Tsai, K., Liu, H., Iwasawa, Y., Selective methanol conversion to methylal on Re-Sb-O crystalline catalysts: catalytic properties and structural behavior, *Topics in Catalysis*, 2003, 22.
- [55]-** Yuan, Y., Shido, T., Iwasawa, Y., The new catalytic property of supported rhenium oxides for selective oxidation of methanol to methylal, *Chem. Commun.*, 2000, 1421–1422.
- [56]-** Secordel, X., Berrier, E., Capron, M., Cristol, S., Paul, J., Fournier, M., Payen, E., TiO_2 -supported rhenium oxide catalysts for methanol oxidation: Effect of support texture on the structure and reactivity evidenced by an operando Raman study, *Catalysis Today*, 2010, 155, 177–183.

- [57]-** Yuan, Y., Iwasawa, Y., Performance and Characterization of Supported Rhenium Oxide Catalysts for Selective Oxidation of Methanol to Methylal, *J. Phys. Chem. B*, 2002, 106, 4441-4449.
- [58]-** Sécordel, X., Yoboué, A., Berrier, E., Cristol, S., Lancelot, C., Capron, M., Paul, J., Supported oxorhenate catalysts prepared by thermal spreading of metal Re^0 for methanol conversion to methylal, *Journal of Solid State Chemistry*, 2011, 184, 2806- 2811.
- [59]-** Yuan, Y., Liu, H., Imoto, H., Shido, T., Iwasawa, Y., Performance and Characterization of a New Crystalline SbRe_2O_6 Catalyst for Selective Oxidation of Methanol to Methylal, *Journal of Catalysis*, 2000, 195, 51–61.
- [60]-** Yuan, Y., Liu, H., Imoto, H., Shido, T., Iwasawa, Y., Selective Synthesis of Methylal from a methanol on a New Crystalline SbRe_2O_6 Catalyst, *The Chemical Society of Japan*, 2000.
- [61]-** Liu, H., Iglesia, E., Selective Oxidation of Methanol and Ethanol on Supported Ruthenium Oxide Clusters at Low Temperatures, *J. Phys. Chem. B* 2005, 109, 2155-2163.
- [62]-** Li, W., Liu, H., Iglesia, E., Structures and Properties of Zirconia-Supported Ruthenium Oxide Catalysts for the Selective Oxidation of Methanol to Methyl Formate, *J. Phys. Chem. B*, 2006, 110, 23337-23342.
- [63]-** The Swedish Knowledge Centre For Renewable Transportation Fuels, Dimethyl Ether, Consultado a 14 de Maio de 2015:

<http://www.f3centre.se/fact-sheet/dimethyl-ether>
- [64]-** Souza, M., Carvalho, S., Oliveira, T., Lellis, V., Appel, L., DME, O Combustível Do Futuro?, Instituto Nacional de Tecnologia, Rio de Janeiro.
- [65]-** Lei, Z., Zou, Z., Dai, C., Li, Q., Chen, B., Synthesis of dimethylether (DME) by catalytic distillation, *Chemical Engineering Science*, 2011, 66, 3195–3203.
- [66]-** Kiss, A., Suszwalak, D., Innovative dimethyl ether synthesis in a reactive dividing-wall column, *Computers and Chemical Engineering*, 2012, 38, 74– 81.
- [67]-** Arcoumanis, C., Bai, C., Crookes, R., Kinoshita, E., The potential of di-methyl ether (DME) as an alternative fuel for compression-ignition engines: A review, *Fuel*, 2008, 87, 1014–1030.

- [68]-** Azizi, Z., Rezaeimanesh, M., Tohidian, T., Rahimpour, M., Dimethyl ether: A review of technologies and production challenges, *Chemical Engineering and Processing*, 2014, 82, 150–172.
- [69]-** Park, S., Lee, C., Applicability of dimethyl ether (DME) in a compression ignition engine as an alternative fuel, *Energy Conversion and Management*, 2014, 86, 848–863.
- [70]-** Bourg, H., Future Prospective of DME, 23rd World Gas Conference, Amsterdam, 2006.
- [71]-** Kiss, A., Suszwalak, D., Ignat, R., Process Intensification Alternatives in the DME Production, *Chemical Engineering Transactions*, 2013, 35, 91-96.
- [72]-** Moradi, G., Nosrati, S., Yaripour, F., Effect of the hybrid catalysts preparation method upon direct synthesis of dimethyl ether from synthesis gas, *Catalysis Communications*, 2007, 8, 598–606.
- [73]-** Mao, D., Yang, W., Xia, J., Zhang, B., Lu, G., The direct synthesis of dimethyl ether from syngas over hybrid catalysts with sulfate-modified γ -alumina as methanol dehydration components, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2006, 250, 138-144.
- [74]-** Sun, K., Lu, W., Qiu, F., Liu, S., Xu, X., Direct synthesis of DME over bifunctional catalyst: surface properties and catalytic performance, *Applied Catalysis A: General*, 2003, 252, 243–249.
- [75]-** Hosseini, S., Afacan, A., Hayes, R., Catalytic and kinetic study of methanol dehydration to dimethyl ether, *Chemical Engineering Research and Design*, 2012, 90, 825-833.
- [76]-** Hosseini, Z., Taghizadeh, M., Yaripour, F., Synthesis of nanocrystalline γ - Al_2O_3 by sol-gel and precipitation methods for methanol dehydration to dimethylether, *Journal of Natural Gas Chemistry*, 2011, 20, 128–134.
- [77]-** Kustovskaya, A., Kosenko, E., Catalytic Activity of Natural Zeolites in the Conversion of Methanol to Dimethyl Ether, *Petroleum Chemistry*, 2014, 54, 137–141.
- [78]-** Jun, K., Lee, H., Roh, H., Park, S., Catalytic Dehydration of Methanol to Dimethyl Ether (DME) over Solid-Acid Catalysts, *Korean Chemical Society*, 2002, 23, 803-806.
- [79]-** Dahrieh, J., Rooney, D., Dimethyl Ether (DME) Synthesis, The Sixth Jordan International Chemical Engineering Conference, Amman, Jordan, 12-14 March 2012.

- [80]-** Emtir, M., Elbabour, A., Edreder, E., Process Integration for Dimethyl Ether Synthesis Via Catalytic Dehydration of Methanol, 15th Topical on Refinery Processing, 2012, Consultado a 22 de Maio de 2015: <http://www3.aiche.org/Proceedings/Abstract.aspx?PaperID=245363>
- [81]-** Farsi, M., Eslamloueyan, R., Jahanmiri, A., Modeling, simulation and control of dimethyl ether synthesis in an industrial fixed-bed reactor, Chemical Engineering and Processing, 2011, 50, 85-94.
- [82]-** Khaleel, A., Methanol dehydration to dimethyl ether over highly porous xero-gel alumina catalyst: flow rate effect, Fuel Processing Technology, 2010, 91, 1505- 1509.
- [83]-** Yaripour, F., Baghaei, F., Schmidt, I., Perregaard, J., Catalytic dehydration of methanol to dimethyl ether (DME) over solid-acid catalysts, Catalysts, Communication 6, 2005, 147–152.
- [84]-** Lertjiamratn, K., Prasertthdam, P., Arai, M., Panpranot, J., Modification of acid properties and catalytic properties of AlPO_4 by hydrothermal pretreatment for methanol dehydration to dimethyl ether, Applied Catalysis A: General, 2010, 378, 119-123.
- [85]-** Rownaghi, A., Rezaei, F., Stante, M., Hedlund, J., Selective dehydration of methanol to dimethyl ether on ZSM-5 nanocrystals, Applied Catalysis B: Environmental, 2012, 56–61.
- [86]-** Zhang, L., Wang, J., Wu, P., Hou, Z., Fei, J., Zheng, X., Synthesis of dimethyl ether via methanol dehydration over combined Al_2O_3 -HZSM-5 solid-acids, Chinese Journal of Catalysis, 2010, 31, 987-992.
- [87]-** Zhu, Y., Wang, S., Ge, X., Liu, Q., Luo, Z., Cen, K., Experimental study of improved two step synthesis for DME production, Fuel Processing Technology, 2010, 91, 424–429.
- [88]-** Adams, J.M., Synthetic Organic Chemistry Using Pillared, Cation- Exchanged and Acid-Treated Montmorillonite Catalysts- A Review, Applied Clay Science, 1987, 2, 309-342.
- [89]-** Pálková, H., Hronsky, V., Jankovic, L., Madejová, J., The effect of acid treatment on the structure and surface acidity of tetraalkylammonium-montmorillonites, Journal of Colloid and Interface Science, 2013, 395, 166–175.
- [90]-** Mondjinou, Y., Investigation of montmorillonite clay-mediated reactions of aldehydes, Trabalho Final de Mestrado para obtenção do grau de Mestre em Química, Depaul University, Chicago, 2009.

- [91]-** Hart, M., Brown, D., Surface acidities and catalytic activities of acid-activated clays, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2004, 212, 315-321.
- [92]-** Rhodes, C., Brown, D., Structural Characterisation and Optimisation of Acid-treated Montmorillonite and High-porosity Silica Supports for ZnCl_2 , Alkylation Catalysts, *Journal of Chemical Society*, 1992, 88, 2269-2274.
- [93]-** J. L. Figueiredo, F. Ramôa Ribeiro, *Catálise Heterogênea*, 1ª Edição, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1989.
- [94]-** Barrios, V., Méndez, J., Aguilar, N., Espinosa, G., Rodríguez, J., *Infrared Spectroscopy - Materials Science, Engineering and Technology*, InTech, 2012, ISBN 978-953-51-0537-4.
- [95]-** Costa, M., Santos, M., Diamantino, T., FTIR- A Powerful Technique in Organic Coatings Failure Diagnosis, *Corros. Prot. Mater.*, 2011, 30, 57-64.
- [96]-** MIT – Massachusetts Institute of Technology, Basics of X-Ray Powder Diffraction, Consultado a Julho de 2015:
<http://prism.mit.edu/xray>.
- [97]-** Soares, A., Portela, M., Kiennemann, A., Hilaire, L., Millet, J., Iron molybdate catalysts for methanol to formaldehyde oxidation: effects of Mo excess on catalytic behavior, *Applied Catalysis A: General*, 2001, 206, 221-229.
- [98]-** Kima, T., Ramachandra, B., Choi, J., Saidutta, M., Choo, K., Song, S., Rhee, Y., Selective oxidation of methanol to formaldehyde using modified iron-molybdate catalysts, 2004, 98, 161- 165.
- [99]-** Sun-Kou, M., Mendioroz, S., Fierro, J., Palacios, J., Guerrero-Ruiz, A., Influence of the preparation method on the behaviour of Fe-Mo catalysts for the oxidation of methanol, *Journal of Materials Science*, 1995, 30, 496-503.
- [100]-** Miller, F., Wilkins, C., *Infrared Spectra and Characteristic Frequencies of Inorganic Ions*, *Analytical Chemistry*, 1952, 24(8), 1253- 1294.
- [101]-** Beena T., Chintan C., Raksh, J., Determination of structural modification in acid activated montmorillonite clay by FT-IR spectroscopy, *Spectrochimica Acta Part A*, 2006, 64, 273-278.

- [102]-** Ahmed, Y., Mohammed, B., Aïcha, H., An Acid Exchanged Montmorillonite Clay-Catalyzed Synthesis of Polyepichlorhydrin, *International Journal of Molecular Sciences*, 2003, 4, 548-561.
- [103]-** Lindiane, B., Francine, B., Helen, T., Fabio, P., Sibeles, P., Acid Treatments of Montmorillonite-rich Clay for Fe Removal Using a Factorial Design Method, *Materials Research*, 2013, 16 (5), 1122-1127.
- [104]-** Nascimento, A., Alves, J., Melo, M., Melo, D., Souza, M., Pedrosa, A., Effect of the Acid Treatment of Montmorillonite Clay in the Oleic Acid Esterification Reaction, *Materials Research*, 2015, 18 (2), 283- 287.
- [105]-** Flessner, U., Jones, D., Rozière, J., Zajac, J., Storaro, L., Lenarda, M., Pavan, M., Jiménez-López, A., Rodríguez-Castellón, E., Trombetta, M., Busca, G., A study of the surface acidity of acid-treated montmorillonite clay catalysts, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2001, 168, 247-256.

Tabela A. 1- Quantidades de precursores utilizados na preparação de molibdatos de ferro.

Catalisador	Massa Ácido Cítrico (g)	Massa HMA (g)	Massa Nitrato Ferro (III) (g)	Massa SiO₂ (g)
Mo/Fe=1,50 (10,0% SiO₂)	1,99	1,01	1,55	10,0
Mo/Fe=1,50 (25,0% SiO₂)	5,96	3,02	4,65	10,0
Mo/Fe=1,50 (50,0% SiO₂)	17,9	9,05	13,9	10,0
Mo/Fe=2,00 (10,0% SiO₂)	1,91	1,08	1,24	10,0
Mo/Fe=2,00 (25,0% SiO₂)	5,74	3,24	3,74	10,0
Mo/Fe=2,00 (50,0% SiO₂)	17,2	9,70	11,2	10,0
Mo/Fe=3,00 (10,0% SiO₂)	1,84	1,16	0,90	10,0
Mo/Fe=3,00 (25,0% SiO₂)	5,50	3,49	2,69	10,0
Mo/Fe=3,00 (50,0% SiO₂)	16,5	10,5	8,06	10,0
MoO₃ (25,0% SiO₂)	13,0	16,5	-	10,0
Fe₂O₃ (25,0% SiO₂)	2,94	-	17,2	10,0

Tabela A. 2- Preparação de catalisadores de Montmorillonite KSF.

Catalisador	Ácido	$d_{\text{Ácido}}$ [g/cm ³]	Volume de água [mL]	Volum e de Ácido [mL]	lões H+ em solução [mol]	Tempo Ativação [h]	T. Ativação [°C]
HNO ₃ , 15,0%	HNO ₃	1,39	200	40,0	0,570	2	T. Ebulição
HNO ₃ , 13,1%			205	34,9	0,500		
H ₂ SO ₄ , 12,0%	H ₂ SO ₄	1,83	224	15,7	0,570		
H ₂ SO ₄ , 10,2%			226	13,8	0,500		
H ₃ PO ₄ , 8,00%	H ₃ PO ₄	1,70	228	11,5	0,570		
H ₃ PO ₄ , 6,80%			229	11,4	0,500		
HCl, 9,00%, 200°C	HCl	1,18	192	47,6	0,570	1	T. Ambiente
HCl, 7,60%, 200°C			198	41,8	0,500		
HCl, 9,00%, ,200°C			192	47,6	0,570		
HCl, 7,60%, ,200°C			198	41,8	0,500		
HCl, 9,00%,			192	47,6	0,570		
HCl, 7,60%,			198	41,8	0,500		
HCl, 4,30%			216	23,8	0,285		
HCl, 3,80%			219	20,9	0,250		
HCl, 1,52%			232	8,36	0,100		

Tabela A. 3- Identificação dos Fatores de Resposta Relativos.

Composto	Fator de Resposta relativo	Composto de Referência	Referência
HCHO	1,09	MeOH	[34]
CH ₃ OCH ₃	0,64	MeOH	[34]
HCOOCH ₃	0,76	MeOH	[34]
(CH ₃ O) ₂ CH ₂	0,57	MeOH	[34]

Tabela A. 4- Bandas de absorção encontradas na literatura para compostos de Molibdênio e Ferro.

Banda de Absorção (cm⁻¹)	Espécie Atribuída	Referência
990 e 624	Banda estreita que indica excesso de Mo, característico de MoO ₃	[97,98, 99]
958	Banda forte e estreita atribuída	[99]
960	a Fe-O-Mo	[97, 98]
700-900	Banda larga atribuída a espécies tetraédricas de Mo em Fe ₂ (MoO ₄) ₃	[97, 98]
835	Característica de Molibdato de Ferro (Mo=O)	[99]
800, 948, 1090, 1190	Bandas características de SiO ₂	[100]
663, 836, 877	Bandas características de HMA	[100]

Tabela A. 5- Bandas de absorção encontradas na literatura para compostos de Montmorillonite.

Banda de Absorção (cm⁻¹)	Espécie Atribuída	Referência
692	Presença de Quartzo	[101]
793		[102]
836 e 846	Alongamento vibracional de OH	[101]
883 e 920	(Al-Al-OH, AlFeOH, AlMgOH)	[102]
915	Flexão vibracional do grupo OH	[101]
920	(Al-Al-OH)	[102, 103, 104]
997	Alongamento Si-O-Si no plano	[101, 103]
1035		[104]
999	Alongamento Si-O fora do	[101]
1116	plano	[102]
1116	Al-OH no plano	[103]
1639	Flexão vibracional do grupo OH	[101]
1644	(H ₂ O)	[104]
2270-2300	Ácidos de Lewis (Al ³⁺ em coordenação tetraédrica insaturada)	[105]
3200 e 3425	Alongamento vibracional do grupo OH (H ₂ O) intercamadas	[102]
3440		[101]
3405		[103]
3456		[104]
3623 e 3697	Alongamento vibracional do	[101]
3629	grupo OH coordenado a cátions	[103, 104]
3630	octaédricos	[102]
3640	(Al-OH-Al, AlMgOH)	[105]

Tabela A. 6- Resultados obtidos para os óxidos de Molibdênio e Ferro.

Catalisador	Temperatura (°C)	Conv. MeOH (%)	Seletividade (%)			
			FA	DME	MF	DMM
MoO₃ (25,0% SiO₂)	200	16,6	15,2	18,3	0,00	66,6
	250	3,31	23,3	16,5	0,00	60,2
	300	8,14	23,4	6,92	4,58	65,1
Fe₂O₃ (25,0% SiO₂)	200	52,8	1,40	23,3	0,00	75,3
	250	9,90	26,0	16,7	0,00	57,3
	300	28,4	31,0	21,1	5,91	41,9

Tabela A. 7- Resultados obtidos para os restantes catalisadores de Montmorillonite dopados com diferentes ácidos orgânicos em diferentes condições.

Catalisador	Temperatura (°C)	Seletividade (%)				
		Conv. MeOH (%)	FA	DME	MF	DMM
KSF- H₂SO₄	200	24,3	42,9	15,9	2,27	38,8
10,2%; 2h;	300	39,1	24,3	58,2	1,20	16,3
T.Ebulição	400	66,2	18,2	79,6	0,00	2,24
KSF- HNO₃	200	40,1	40,9	15,6	5,60	37,9
13,1%; 2h;	300	55,1	30,3	55,1	3,13	11,5
T.Ebulição	400	80,1	19,6	78,6	1,20	0,58
KSF-H₃PO₄	200	30,5	40,6	12,1	6,56	40,7
6,80%; 2h;	300	33,5	34,9	25,6	5,85	33,6
T.Ebulição	400	51,6	26,0	60,2	2,78	11,1
KSF-HCl	200	3,24	4,61	49,6	0,00	45,8
9,00%; 2,0h;	300	18,4	1,40	92,4	0,00	6,24
T. Ebulição	400	43,2	3,29	91,5	0,00	5,24
KSF-HCl	200	31,4	33,8	13,4	8,50	44,2
7,60%; 2,0h;	300	43,4	22,7	51,7	3,75	21,8
T. Ebulição	400	68,6	15,5	82,0	0,00	2,50
KSF-HCl	200	4,33	5,93	47,9	0,00	46,1
9,00%; 1,0h;	300	21,9	0,74	94,7	0,00	4,54
T. Ebulição	400	49,9	2,96	93,8	0,00	3,26
KSF-HCl	200	32,7	35,5	13,9	6,08	44,5
7,60%; 1,0h;	300	43,8	26,3	47,8	3,84	22,0
T. Ebulição	400	59,1	10,0	84,6	0,00	5,40
KSF-HCl	200	32,9	35,6	14,2	5,90	44,3
7,60%; 1,0h;	300	45,2	25,0	52,4	3,54	19,0
T. Amb.	400	72,5	13,0	85,7	0,00	1,28
KSF-HCl	200	3,59	2,80	49,4	0,00	47,8
4,30%; 1h;	300	25,7	2,09	47,9	0,00	0,00
T. Amb.	400	55,8	4,22	93,9	0,00	1,86
KSF-HCl	200	31,1	38,0	14,5	6,54	41,0
3,80%; 1h;	300	40,3	24,8	48,1	4,26	22,8
T. Amb.	400	57,3	2,31	93,8	0,00	3,85

KSF-HCl	200	41,0	43,8	13,7	5,32	37,2
1,52%, 1h;	300	49,3	35,7	40,8	3,78	19,7
T. Amb.	400	72,1	22,9	73,8	1,37	1,89

Tabela A. 8- Resultados obtidos para os catalisadores de Fosfato de Amônio e Molibdênio.

Seletividade (%)						
Catalisador	Temperatura (°C)	Conv. MeOH (%)	FA	DME	MF	DMM
P/Mo=0,250 (25,0% SiO₂)	200	9,87	8,84	13,5	9,57	67,9
	250	19,8	18,4	5,97	13,1	62,6
	300	52,3	70,9	0,66	12,7	15,8
P/Mo=0,500 (25,0% SiO₂)	200	13,5	14,2	5,28	15,6	64,9
	250	57,1	78,1	0,80	8,68	12,4
	300	97,1	98,6	0,00	1,35	0,00
P/Mo=1,00 (25,0% SiO₂)	200	24,4	24,3	7,38	7,26	61,1
	250	48,6	58,9	8,28	5,66	27,1
	300	80,4	95,2	0,81	1,97	2,04
	150	14,7	38,3	10,6	0,00	51,1

Tabela A. 9- Resultados obtidos para os catalisadores de Vanádio suportados em TiO₂.

Seletividade (%)						
Catalisador	Temperatura (°C)	Conv. MeOH (%)	FA	DME	MF	DMM
V₂O₅/TiO₂ (15,0% TiO₂)	50,0	37,5	52,1	14,3	2,53	31,1
	100	42,9	61,7	10,4	1,49	26,4
	150	45,3	65,9	9,56	0,87	23,7
V₂O₅/TiO₂- 5,00% SO₄²⁻ (15,0% TiO₂)	50,0	23,1	38,5	8,10	0,00	53,4
	100	19,2	39,5	5,60	0,00	54,9
	150	22,4	41,4	8,76	0,00	49,8
V₂O₅/TiO₂-10,0% SO₄²⁻ (15,0% TiO₂)	50,0	5,82	23,0	7,26	0,00	69,8
	100	15,7	41,8	10,9	0,00	47,0
	150	15,1	41,7	11,2	0,00	47,1
V₂O₅/TiO₂-15,0% SO₄²⁻ (15,0% TiO₂)	50,0	14,5	37,2	8,27	0,00	54,5
	100	16,0	39,5	10,7	0,00	49,9
	150	14,7	38,3	10,6	0,00	51,1

Tabela A. 10- Resultados obtidos para os catalisadores de Montmorillonite KSF dopada com Ferro.

Catalisador	Temperatura (°C)	Conv. MeOH (%)	Seletividade (%)			
			FA	DME	MF	DMM
Montmorillonite KSF-dopagem com 5,00% Ferro	200	26,5	60,8	12,2	0,00	26,9
	300	30,8	60,0	17,2	0,00	22,9
	400	52,9	55,4	37,2	0,00	7,33
Montmorillonite KSF-dopagem com 25,0% Ferro	200	44,3	63,2	12,8	2,27	21,7
	300	53,8	52,9	32,5	1,58	12,9
	400	92,4	72,8	26,7	0,53	0,00

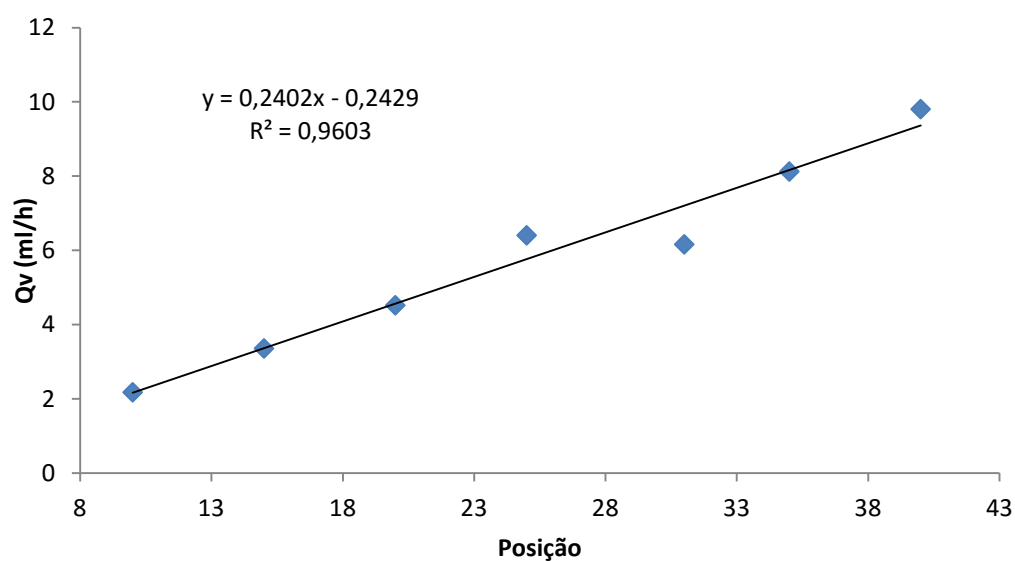


Figura A. 1- Calibração da bomba de MeOH.

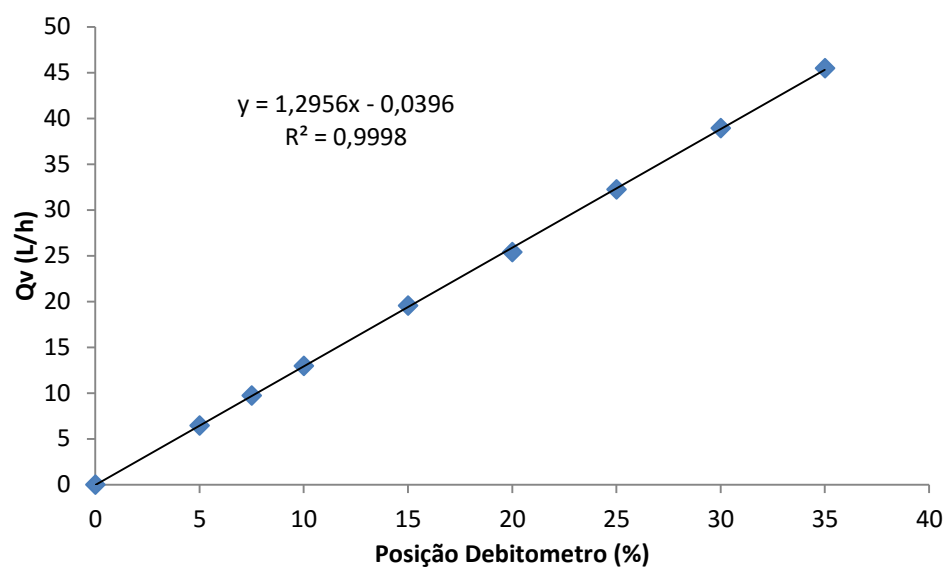


Figura A. 2- Calibração do rotâmetro de ar reconstituído.



Figura A. 3- Instalação utilizada nos ensaios catalíticos.



Figura A. 4- Aspeto de reator após reação com Molibdato de Ferro (Sublimação de Molibdénio).